

H. Black

Frankfurt ^a/Main 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0026

Zur Theorie von Kristallfeldern
in Metallen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Harry Blask
aus Berlin

Frankfurt am Main
April 1970

Van der Waerden, J. van
in de Wiskunde

Wiskunde - Inleiding

De

Wiskunde - Inleiding

De Wiskunde - Inleiding

De Wiskunde - Inleiding

De Wiskunde - Inleiding



Wiskunde - Inleiding

Wiskunde - Inleiding

Wiskunde - Inleiding

Wiskunde - Inleiding

Wiskunde - Inleiding

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Frankfurt/Main

Dekan	Professor Dr. G. Schneider
Erster Berichterstatter :	Professor Dr. P. Fulde
Zweiter Berichterstatter:	Professor Dr. W. Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 1970

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Abrikosovs Pseudofermionen - Methode	8
III. Verschiedene Störfeldeffekte	
1) Selbstenergie	13
2) Elektrische Leitfähigkeit	21
3) Indirekte Verunreinigungswechselwirkungen	
a) Verunreinigungswechselwirkung über die Austauschstreuung	31
b) Verunreinigungswechselwirkung über die asphärische Coulombstreuung	37
IV. Anhang	47
V. Figuren 1 - 16	59
VI. Literaturverzeichnis	65

I. Einleitung

Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden das erste Mal Effekte untersucht, die durch Beeinflussung eines Zentralions durch seine Umgebung verursacht werden. A. Werner ⁽¹⁾ und seine Schüler untersuchten farbige Übergangsmetallkomplexsalze sowohl theoretisch als auch experimentell, wobei die ersten Absorptionsspektren solcher Verbindungen in Lösungen aufgenommen wurden. Man erkannte bald, daß für die Farbe der Komplexverbindungen mit Übergangsmetallzentralionen die 3d - Elektronen des Zentralions von besonderer Bedeutung sind ⁽²⁾. Diese 3d - Elektronen sind nun den elektrischen Feldern ihrer Bindungsnachbarn, ihrer Liganden, ausgesetzt und verändern dadurch ihre Zustände. Rein optisch ist das daran zu erkennen, daß Salze bei Austausch der Liganden unter sonstiger Beibehaltung des chemischen Bauprinzips der Komplexionen ihre Farbe ändern, daß also die Absorptionsbanden im Bereiche des sichtbaren Spektrums um einige 100 nm variieren, wenn man die Liganden verändert. Der Einfluß eines "Ligandenfeldes" bewirkt also starke Änderungen in den physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexsalze.

Eine natürliche Fortsetzung dieser Untersuchungen stellt die Farbzentren- und Störstellenphysik dar, bei der an Stelle des Ligandenfeldes das gesamte Kristallfeld tritt. So variiert zum Beispiel das Maximum der F - Absorptionsbande von F - Zentren in Alkalihalogenidkristallen von etwa 400 nm in LiCl bis zu 600 nm in CsCl ⁽³⁾, was auf die Veränderung der inneren elektrischen Felder zurückzuführen ist.

nur einige wenige Größen zu nennen, gut genug, um aus den gemessenen experimentellen Kurven die vom Kristallfeld verursachten Effekte eindeutig extrahieren zu können. Auch ist die Technologie der sauberen Materialherstellung inzwischen so weit fortgeschritten, daß man jetzt einigermaßen sicher ist, daß auftretende Effekte nicht von unerwünscht in Metallkristallen vorhandenen Verschmutzungen herrühren.

In den Übergangsmetallen sind die Kristallfelder außerordentlich stark, was zum bekannten "Orbital Quenching" des Bahndrehimpulses der 3d - Elektronen dieser Metalle führt. Die Termaufspaltung liegt in der Größenordnung von $\Delta = 10^4 \text{°K}$, während die von der Spin - Bahn - Kopplung hervorgerufenen Aufspaltungen nur etwa 100°K betragen. Die Seltenen Erden zeigen ein gegensätzliches Verhalten. Hier sind die Kristallfelder so klein, daß der Gesamtdrehimpuls J noch als gute Quantenzahl angesehen werden kann. Die Kristallfeldaufspaltungen innerhalb eines Multipletts betragen größenordnungsmäßig $\Delta = 1 - 100 \text{°K}$, während der Abstand zweier benachbarter Multiplettserien $10^3 - 5 \cdot 10^3 \text{°K}$ beträgt.

Das besondere Interesse der Experimentalphysiker für die Seltenen Erden rührt nun von der geringen Stärke der Kristallfelder her, da die Kristallfeldeffekte hier in einem meßtechnisch wesentlich günstigeren Bereich liegen als bei den Übergangsmetallen. Rückschlüsse auf die Kristallfelder werden in erster Linie durch paramagnetische Resonanz, Suszeptibilitätsmessungen, Mößbauer - Spektroskopie und Neutronenstreuung gewonnen. Die drei zuerst genannten Methoden laufen alle auf eine Messung des g - Wertes hinaus, der, da er ein Funktional

der Kristallfeldeigenfunktionen ist, eine Aussage über das Kristallfeld ergibt. Die paramagnetische Resonanz ist nur für die Seltenen Erden möglich, nicht jedoch für die Übergangsmetalle, da die einzustrahlenden elektromagnetischen Wellen Frequenzen der Größenordnung $\omega = \Delta = 10^4 \cdot K$ haben müßten, für die die Übergangsmetalle aber nicht transparent sind. Bei den Suszeptibilitätsmessungen bewirken die Kristallfelder Abweichungen vom Curieschen Gesetz (6),(7). Die Mößbauer - Spektroskopie macht sich die Hyperfeinstrukturwechselwirkung zunutze, über die der Kern und die Elektronenhülle gekoppelt sind, wodurch eine Aufspaltung der Mößbauer - Linie hervorgerufen wird (8). Bei der Neutronenstreuung schließlich werden die Energiegewinne des Neutrons gemessen, die es beim inelastischen Zusammenstoß mit einem Elektron eines Ions oder Atoms erhält, wobei dieses Elektron von einem höheren Kristallfeldniveau zu einem tieferen fällt (9). Schließlich ergeben noch spezifische Wärme - Messungen Aufschlüsse über Kristallfelder (10). Neuere Überlegungen von P. Fulde, L. Hirst und A. Luther (11) zeigen, daß Kristallfeldaufspaltungen sogar in der Struktur von supraleitenden Tunnelcharakteristiken beobachtbar sein sollten.

In dieser Arbeit sollen nun die Einflüsse, die durch die Aufspaltung von Verunreinigungsniveaus infolge eines "inneren Störfeldes" bedingt sind, auf den Kondoeffekt, auf den Widerstand eines verunreinigten Metalles und auf die Wechselwirkungsenergie zweier Verunreinigungen berechnet werden. Hierbei geht immer nur die Existenz der Aufspaltung der Verunreinigungsniveaus in die Überlegungen ein, nicht jedoch deren Ursache.

Aus diesem Grunde ist es gleichgültig, ob man die Verunreinigungs-niveaus als durchs Kristallfeld oder durch ein anderes Feld, etwa das Kernfeld (Hyperfeinstrukturaufspaltung), aufgespalten ansieht.

A. Abrikosov ⁽¹²⁾ betrachtete den Kondoeffekt von einem diagrammatischen Standpunkt aus. Seine Rechnungen zeigen, daß die Kondo - Singularität von einer logarithmischen Divergenz bei $\omega = 0$ in der Selbstenergie, die in dritter Ordnung Störungsrechnung ermittelt wurde, herrühren. Hier beschränkte sich Abrikosov auf Effekte, die linear in der Verunreinigungskonzentration sind, das heißt, Wechselwirkungseffekte zwischen verschiedenen Verunreinigungen, die proportional zu höheren Potenzen der Verunreinigungskonzentration sind, werden nicht berücksichtigt. Bei Berücksichtigung des Kristall- oder Kernfeldes spaltet der entartete Grundzustand der Verunreinigung auf, wobei die Term aufspaltungen klein gegen die Fermienergie sein sollen, was in den Seltenen Erden der Fall ist, die hier zugrunde gelegt sind. Die in dieser Arbeit an einem nicht entarteten 3 - Niveausystem durchgeführten Überlegungen ergeben charakteristische Änderungen gegenüber Abrikosovs Rechnungen. Es zeigt sich, daß die Singularität bei $\omega = 0$ verschwindet! Statt dessen tauchen Singularitäten bei $\omega = \pm \Delta_{2,1}$ und $\omega = \pm \Delta_{3,1}$ auf, wobei mit $\Delta_{2,1}$, $\Delta_{3,1}$ die Energiedifferenzen zwischen dem zweiten, bzw. dem dritten und dem ersten Niveau bezeichnet sind. Läßt man die beiden oberen Energieniveaus zusammenfallen, so daß nur ein (zweifach entarteter) Anregungszustand vorliegt, so verschwinden die oben

genannten Singularitäten bei $\omega = \pm \Delta_{11}$, oder anders ausgedrückt, sie fallen mit den Singularitäten bei $\omega = \pm \Delta_{21}$ zusammen. Fallen die unteren beiden Energieniveaus zusammen, so daß der Grundzustand zweifach entartet ist, dann taucht die Singularität bei $\omega = 0$ wieder auf.

Die Selbstenergiegraphen werden nach einer von A. Abrikosov ⁽¹²⁾ angegebenen Methode berechnet, in der zur Beschreibung der Spinstreuung an den magnetischen Verunreinigungen - nur diese Art der Wechselwirkung wird hier betrachtet - Pseudofermionen eingeführt werden, deren Propagation dann ebenfalls durch bestimmte Greensfunktionen dargestellt werden kann.

T. Kakitani ⁽¹³⁾ hat die elektrische Leitfähigkeit bei Anwesenheit von paramagnetischen Verunreinigungen berechnet, deren Wechselwirkung mit den Leitungselektronen durch die Austausch - Wechselwirkung gegeben ist. Seine Rechnungen zeigen, daß, falls man die Selbstenergie nur bis zur dritten Ordnung Störungsrechnung berücksichtigt, eine Nullstelle in der Leitfähigkeit oder, was gleichbedeutend ist, eine Singularität im Widerstand bei $\omega = 0$ und $T = 0$ auftaucht. Die Verallgemeinerung dieser Rechnungen wurde in dieser Arbeit für ein nicht entartetes 2 - Niveau - System für Term aufspaltungen von $\Delta = 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}$ (Hyperfeinstrukturaufspaltung) und $\Delta = 10 \text{ } ^\circ\text{K}$ (Kristallfeldaufspaltung) in Seltenen Erden durchgeführt. Im ersten Fall zeigt sich ein Absinken von $\text{Re } G(\omega)$ für wachsendes ω im Bereiche $[0, 2\Delta]$, während im Imaginärteil der Leitfähigkeit bei $\omega = \Delta$ ein Maximum zu beobachten ist. Berücksichtigt man

bei den Rechnungen die Selbstenergie nur bis zur zweiten Ordnung, so sind die Strukturen von $\text{Re } G(\omega)$ und $\text{Im } G(\omega)$ gut ausgeprägt, berücksichtigt man sie aber bis zur dritten Ordnung, so werden die Strukturen weniger deutlich; Real- und Imaginärteil bleiben dann praktisch konstant. Es taucht hier keine Nullstelle in der Leitfähigkeit auf im Gegensatz zu T. Kakitanis Rechnungen. Das gilt ebenfalls für den Fall der Kristallfeldaufspaltung von $\Delta = 10^\circ\text{K}$, bei der man für den Bereich $\omega > \Delta/10$ eine rein imaginäre Leitfähigkeit erhält. Für $\omega < \Delta/10$ sinkt der Realteil der Leitfähigkeit stetig vom Werte $\text{Re } G(\omega=0) \neq 0$ bis zu $\text{Re } G = 0$, und der Imaginärteil steigt stetig von $\text{Im } G(\omega=0)$ bis zu $\text{Im } G = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega}$. Läßt man für das angeregte Niveau zweifache Entartung zu, so ändert sich qualitativ nichts. Ist jedoch der Grundzustand zweifach entartet, so taucht auch hier bei $\omega = 0$ eine Singularität im Widerstand auf.

Im letzten Teil der Arbeit werden unter Berücksichtigung der Niveaufspaltung Wechselwirkungsenergien von zwei Verunreinigungen berechnet, die über ein freies Elektronengas in Wechselwirkung stehen. Hier zeigt es sich, daß man kleine oder große Kristallfeldeffekte erhält, je nachdem man die Austausch-Wechselwirkung oder die asphärische Coulombstreuung dem Streuprozeß der Leitungselektronen an den Verunreinigungen zugrunde legt. Im letzteren Fall ist die Wechselwirkungsenergie anisotrop; sie hängt von dem Winkel ab, den die Verbindungslinie der beiden Verunreinigungen mit der kristallographischen Achse bildet.

II. Abrikosovs Pseudofermionen - Methode

Da die Abrikosovsche Fermionen - Methode in allen folgenden Rechnungen verwendet wird, sollen die wesentlichen Ideen kurz skizziert werden. Einzelheiten sind in der Literatur zu finden (12).

Es liege ein verunreinigtes Metall vor, in dem das Wirtsgitter aus unmagnetischen und die Verunreinigungen aus paramagnetischen Ionen bestehen. Die Leitungselektronen werden an den paramagnetischen Verunreinigungen gestreut, was durch die Wechselwirkung

$$\hat{H}_{int} = -\frac{J}{N} \sum_n \vec{s} \vec{S}_n \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

oder in zweiter Quantisierung

$$\hat{H}_{int} = -\frac{J}{N} \sum_n \sum_{\vec{p}, \vec{p}'} \vec{s}_{\vec{p}, \vec{p}'} \vec{S}_n c_{\vec{p}', \alpha}^+ c_{\vec{p}, \alpha} \exp[i(\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{R}_n]$$

dargestellt werden soll.

Hierbei ist N die Anzahl der Leitungselektronen; mit J wird das Austauschintegral zwischen den Zuständen der Leitungselektronen und der lokalisierten Verunreinigungen bezeichnet. J wird als unabhängig von den Impulsen $\vec{p}$ und $\vec{p}'$, also als konstant angesehen. $\vec{S}$ ist der Verunreinigungsspin; $\vec{s}$ ist der Spin der Leitungselektronen; $\vec{R}_i$ stellt die i -te Verunreinigungscoordinate dar; $c_{\vec{p}, \alpha}$ und $c_{\vec{p}, \alpha}^+$ sind die üblichen Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren für Elektronen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dieser Wechselwirkung und einer zwischen Elektronen und Phononen beispielsweise ist die Existenz des Operators $\vec{S}$, der nicht einfachen

Bosonen- oder Fermionen - Vertauschungsregeln gehorcht.

Der Drehimpulsvertauschungsregeln wegen

$$[\vec{S}_n^i, \vec{S}_m^i]_- = i \varepsilon_{ijk} \vec{S}_n^k \delta_{n,m}$$

ist die übliche Störungsentwicklung in Diagramme, in der das Problem in alle möglichen Zwei - Teilchen - Kontraktionen über das Wicksche Theorem zerlegt wird, nicht möglich.

Abrikosov ⁽¹²⁾ gelang es nun durch einen Trick, eine der üblichen Diagrammentwicklung ähnliche Methode durch Einführung von Pseudofermion - Operatoren zu erhalten. Er stellte den Verunreinigungsspin durch Fermioperatoren folgendermaßen dar:

$$\vec{S}_n^i = \sum_{\beta\beta'} a_{n\beta}^+ a_{n\beta} \langle \beta' | \vec{S}^i | \beta \rangle .$$

Dabei sind $\langle \beta' | \vec{S}^i | \beta \rangle$ die Matrixelemente der Spinmatrizen; die $a_{n\beta}^+$ und $a_{n\beta}$ sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren des Pseudofermionen - Feldes und gehorchen den gewöhnlichen Fermionen - Vertauschungsregeln.

Im folgenden bleiben alle Wechselwirkungsprozesse zwischen Verunreinigungen unberücksichtigt; es werden also die Streuprozesse weggelassen, an denen mehrere Verunreinigungen beteiligt sind. Das ist gerechtfertigt, da man sich nur für Effekte interessiert, die linear in der Verunreinigungskonzentration sind. Berücksichtigt werden jetzt also nur diejenigen Vielfachstreuungen, bei denen alle Einzelstreuungen an derselben Verunreinigung stattfinden. Bei der Berechnung der Selbstenergie werden die Beiträge, die von verschiedenen Verunreinigungen herrühren, einfach addiert. Da jeder dieser Einzelbeiträge in gleicher Weise berechnet wird, läßt sich die Berechnung

der Selbstenergie auf Vielfachstreuungen an einer einzigen Verunreinigung reduzieren. Der allgemeine Zustand einer Verunreinigung im Besetzungszahlformalismus wird dargestellt durch

$$|n_{-s}, n_{-s+1}, \dots, n_{s-1}, n_s\rangle,$$

wobei jedes der n 's den Wert 0 oder 1 annehmen kann. Von all diesen Zuständen sind aber nur die physikalisch sinnvoll, bei denen genau eine Besetzungszahl ungleich Null ist, da der Spin nicht gleichzeitig in mehreren verschiedenen Zuständen sein kann. Abrikosov ⁽¹²⁾ hat nun ein Verfahren angegeben, mit dem man all die Beiträge zur Selbstenergie, die von den unphysikalischen Zuständen herrühren, wieder eliminieren kann. Er ordnet jedem Pseudofermion eine willkürliche positive Ein - Teilchen - Energie λ zu. Die einfach besetzten Zustände haben dann die Energie λ , die m - fach besetzten die Energie $m\lambda$. Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit für einen m - fach besetzten Zustand ist dann

$$\frac{\exp(-m\lambda/\tau)}{[1 + \exp(-\lambda/\tau)]^{2S+1}} \frac{(2S+1)!}{(2S+1-m)! m!}.$$

Um bei der Berechnung der Selbstenergie die richtigen Spin-mittelwerte zu erhalten, wird ein zusätzlicher Normalisierungsfaktor $e^{\lambda/\tau}/(2S+1)$ eingeführt, der all die Beiträge der unphysikalischen Zustände ($m > 1$) "ausfriert", wenn man den Grenzübergang $\lambda/\tau \rightarrow \infty$ ausführt.

Mit den Hamiltonoperatoren $\hat{H}_0$ und $\hat{H}_{int}$ führt man dann die Störungsentwicklung für die Selbstenergie durch.

Hierbei ist gesetzt

$$\hat{H}_0 = \sum_{\vec{p} \in} \{(\vec{p})\} c_{\vec{p}\alpha}^{\dagger} c_{\vec{p}\alpha} + \sum_{\rho=-s}^{+s} \lambda a_{\rho}^{\dagger} a_{\rho}$$

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{p}\alpha\beta} \sum_{\vec{p}'\alpha'\beta'} \vec{J}_{\alpha'\alpha} \vec{S}_{\beta'\beta} a_{\beta'}^{\dagger} a_{\beta} c_{\vec{p}'\alpha'}^{\dagger} c_{\vec{p}\alpha} \exp[i(\vec{p}-\vec{p}')\vec{R}]$$

$\{(\vec{p})\}$ ist definiert durch $\{(\vec{p})\} = \vec{p}_{\vec{F}/2m} - \vec{p}_{\vec{F}/2m}$; $\vec{p}_{\vec{F}}$ ist der Fermi-Impuls.

Bei den Rechnungen tauchen zwei Greensfunktionen auf.

Die eine stellt den freien - Elektronen - Propagator dar:

$$G_{\alpha\alpha'}^0(\vec{p}, i\varepsilon_n) = \delta_{\alpha\alpha'} / (i\varepsilon_n - \{(\vec{p})\}) \quad ; \quad \varepsilon_n = (2n+1)\pi T$$

Die andere repräsentiert den Propagator der Pseudofermionen:

$$g_{\beta\beta'}^0(i\omega_{\ell}) = \delta_{\beta\beta'} / (i\omega_{\ell} - \lambda) \quad ; \quad \omega_{\ell} = (2\ell+1)\pi T$$

Zu beachten ist, daß der Normalisierungsfaktor

$\lim_{\lambda/T \rightarrow \infty} \exp(\lambda/T)/(2s+1)$ in jeder Ordnung der Störungsrechnung multiplikativ hinzukommt. Der Grenzwert ist erst nach Ausföhrung aller Matsubara - Summen durchzuföhren.

Da das Aufschreiben der Störungsentwicklung zu lang ist, sei zur Illustration nur ein Selbstenergiegraph dritter Ordnung angegeben (siehe Fig. 1). Der dazugehörige entsprechende analytische Ausdruck lautet:

$$\sum_{\alpha\alpha'}^{(132)}(\vec{p}, \vec{p}', i\varepsilon) =$$

$$\lim_{\lambda/T \rightarrow \infty} \frac{\exp(\lambda/T)}{(2S+1)} \langle \alpha | \vec{S}^i \vec{S}^j \vec{S}^k | \alpha' \rangle \cdot \int_{\vec{p}, \vec{p}'} \cdot n \frac{\gamma^3}{N^3} \cdot$$

$$Sp(\vec{S}^i \vec{S}^k \vec{S}^j) \iint \frac{d\vec{p}_1 d\vec{p}_2}{(2\pi)^6} T^3 \sum_{\omega_1, \omega_2, \omega_3} q^\circ(i\omega_1) q^\circ(i\omega_2) q^\circ(i\omega_3) \cdot$$

$$G^\circ[\vec{p}_1, i(\varepsilon + \omega_3 - \omega_1)] \cdot G^\circ[\vec{p}_2, i(\varepsilon + \omega_2 - \omega_1)]$$

n ist die Anzahl der Verunreinigungen. Die gestrichelten Linien in Fig. 1 bedeuten die Verunreinigungspropagatoren, die ausgezogenen die Elektronen - Greensfunktion.

III. Verschiedene Störfeldeffekte

1) S e l b s t e n e r g i e

J. Kondo ⁽¹⁴⁾ bemerkte 1964, daß Widerstandsminima bei verdünnten magnetischen Legierungen mit negativem Austauschintegral bei tiefen Temperaturen qualitativ dadurch zu erklären waren, daß man mit der Austauschwechselwirkung als Störperator eine Störentwicklung im Streuquerschnitt der Verunreinigungen bis zur zweiten Bornschen Näherung durchführte. Hierbei fand er, daß bei $T = 0$ die Streuamplitude einen Anteil hatte, der sich wie $\log|\epsilon|$ verhielt (ϵ ist die Energie eines Leitungselektrons, gemessen von der Fermikante). Eine entsprechende Rechnung bei endlichen Temperaturen ergab eine $\log(T)$ - Divergenz in der Streuamplitude. Für den Widerstand ergab sich damit ein erneutes Ansteigen bei tiefen Temperaturen für $T \rightarrow 0$, falls das Austauschintegral J negativ ist. Seit dieser Zeit ist das Interesse auf die Divergenzen in der T - Matrix oder, was äquivalent ist, in der Selbstenergie der Leitungselektronen gerichtet. (Die Divergenz in zweiter Ordnung in J in der T - Matrix entspricht einer Divergenz in dritter Ordnung in J in der Selbstenergie). In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich ein Kristallfeld und ein Kernfeld auf die Selbstenergie und deren Divergenzen auswirken.

P. Fulde, L. Hirst und A. Luther ⁽¹¹⁾ berechneten schon die Selbstenergie in zweiter Ordnung mit Berücksichtigung eines Störfeldes. Sie erhielten:

$$\sum_{\alpha\alpha'}^{(2)}(i\omega_n) = -iJ_{\alpha\alpha'} \sum_{ij} \frac{\text{sgn } \omega_n}{2\tau_{ij}} \left[n_j - \frac{(n_j - n_i)}{\pi} \text{Im} \psi \left(\frac{1}{2} + \frac{i\omega_n}{2\pi T} + \frac{i\Delta_{ij}}{2\pi T} \right) \right] \quad (1)$$

Die diesem Ausdruck entsprechenden Graphen sind in Fig. 2 dargestellt. Bei der Rechnung wurde für den Propagator einer Verunreinigung, die sich im i -ten Zustand mit der Energie befindet, die Funktion $G_{\alpha\alpha'}(i\omega_e, \Delta_i) = J_{\alpha\alpha'} / (i\omega_e - \lambda - \Delta_i)$ verwendet ⁽¹¹⁾. Weiterhin gilt:

$$\Delta_{ij} \equiv \Delta_i - \Delta_j \quad ; \quad n_i \equiv \exp(-\Delta_i/T) / (\sum_j \exp(-\Delta_j/T)) \quad (2)$$

$$\tau_{ij}^{-1} \equiv 2\pi n N(0) \langle ij; ji \rangle_{\alpha\alpha} \quad (3)$$

Es ist definiert

$$\langle ij; ji \rangle_{\alpha\alpha} \equiv \frac{J^2}{N^2} \sum_{\alpha'} \langle i, \alpha' | \vec{s} \vec{S} | j, \alpha \rangle \langle j, \alpha | \vec{s} \vec{S} | i, \alpha' \rangle \quad (4)$$

Für beide Spinrichtungen α ergibt sich der gleiche Wert für τ_{ij}^{-1} . Setzt man jetzt die Selbstenergie zur reellen ω - Achse analytisch fort und geht zum Grenzwert $T = 0$ über, so erhält man:

$$\sum_{\alpha\alpha'}^{(2)}(\omega) = \frac{-i \operatorname{sgn} \omega}{2} \sum_{ij} \frac{n_j}{\tau_{ij}} + \sum_{ij} \frac{n_j}{2\pi \tau_{ij}} \ln \frac{\omega - \Delta_{ij}}{\omega + \Delta_{ij}} \quad (5)$$

Die Rechnungen sind unter der Annahme ausgeführt, daß $\Delta_{ij} \ll \varepsilon_F$ gilt. Das ist für Seltene Erden der Fall, bei denen die Kristallfeldaufspaltung von der Größenordnung $\Delta \sim 1 - 100^\circ\text{K}$ und die Hyperfeinstrukturaufspaltung von der Größenordnung $\Delta \sim 10^{-2} - 10^{-1}^\circ\text{K}$ ist, während $\varepsilon_F \sim 3 \cdot 10^4^\circ\text{K}$ gilt.

Da bei den Seltenen Erden die Kristallfeldaufspaltungen und natürlich auch die Hyperfeinstrukturaufspaltungen klein gegen die Spin - Bahn - Aufspaltungen sind, ist der Gesamtdrehimpuls noch genähert eine gute Quantenzahl. Aus diesem Grunde sind die Eigenzustände der Verunreinigungen in guter Näherung als Linearkombinationen von Gesamtdrehimpulseigen-

vektoren darstellbar. Da J gute Quantenzahl ist, gilt das Wigner - Eckart - Theorem, das besagt, daß jeder Vektoroperator, abgesehen von einer Konstanten, dem Gesamtdrehimpulsoperator äquivalent ist, solange man die zu untersuchenden Matrixelemente mit Eigenzuständen dieses Drehimpulsoperators bildet. Es gilt hier also die Äquivalenzrelation

$$\vec{S} \cong (j \| S \| j) \vec{j} = (g-1) \vec{j}$$

wobei $(j \| S \| j)$ das reduzierte Matrixelement und g den Landé - Faktor bezeichnet. Die Austausch - Wechselwirkung wird in Zukunft folgendermaßen dargestellt:

$$\hat{H}_{int} = -\frac{\gamma}{N} \vec{s} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) = A \vec{s} \cdot \vec{j} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) ;$$

$$A \equiv -\frac{\gamma}{N} (g-1)$$

Der Normalisierungsfaktor $\exp(\lambda/\tau)/(2S+1)$ muß hier abgeändert werden, da das Störfeld die $(2S+1)$ -fache Entartung des Verunreinigungsgrundzustandes aufgehoben hat. Analog zu einer Arbeit von A. Abrikosov ⁽¹⁵⁾, in der der geänderte Normalisierungsfaktor für den Fall berechnet wird, daß ein Magnetfeld die Entartung aufhebt, erhält man hier $\exp(\lambda/\tau)/(\sum_i \exp(-\Delta_i/\tau))$.

Für die Selbstenergiegraphen in dritter Ordnung ergeben sich jetzt die folgenden analytischen Ausdrücke, denen die in Fig. 3 dargestellten Graphen entsprechen:

$$\sum_{\alpha\alpha}^{(3)}(i\omega_n) = \sum_{\alpha\alpha}^{(123)}(i\omega_n) + \sum_{\alpha\alpha}^{(132)}(i\omega_n) = \quad (7)$$

$$\begin{aligned} n \cdot \lim_{\lambda/T \rightarrow \infty} \frac{\exp(\lambda/T)}{\sum_i \exp(-\Delta_i/T)} \sum_{i,j,k} \left[\langle ik; ji; kj \rangle_{\alpha\alpha} \cdot \iint \frac{d\vec{p}' d\vec{p}''}{(2\pi)^6} \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3} \right. \\ \frac{1}{i\varepsilon_1 - (\lambda + \Delta_i)} \frac{1}{i\varepsilon_2 - (\lambda + \Delta_j)} \frac{1}{i\varepsilon_3 - (\lambda + \Delta_k)} \frac{1}{i(\omega_n + \varepsilon_3 - \varepsilon_1) - \xi(p')} \frac{1}{i(\omega_n + \varepsilon_3 - \varepsilon_2) - \xi(p'')} \\ \left. + \langle ki; ij; jk \rangle_{\alpha\alpha} \cdot \iint \frac{d\vec{p}' d\vec{p}''}{(2\pi)^6} \sum_{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3} \right. \\ \left. \frac{1}{i\varepsilon_1 - (\lambda + \Delta_i)} \frac{1}{i\varepsilon_2 - (\lambda + \Delta_j)} \frac{1}{i\varepsilon_3 - (\lambda + \Delta_k)} \frac{1}{i(\omega_n + \varepsilon_1 - \varepsilon_3) - \xi(p')} \frac{1}{i(\omega_n + \varepsilon_2 - \varepsilon_3) - \xi(p'')} \right] \end{aligned}$$

Hierbei ist, analog zum Graphen zweiter Ordnung:

$$\langle ik; ji; kj \rangle_{\alpha\alpha} = \quad (8)$$

$$|A|^3 \sum_{\alpha' \alpha''} \langle i, \alpha' | \vec{s} \vec{f} | k, \alpha \rangle \langle j, \alpha'' | \vec{s} \vec{f} | i, \alpha' \rangle \langle k, \alpha | \vec{s} \vec{f} | j, \alpha'' \rangle .$$

Der Lösungsweg wird nur an Hand des Anteils $\sum_{\alpha\alpha}^{(123)}(i\omega_n)$ der Selbstenergie skizziert. Führt man zuerst die Summen über ε_1 und ε_2 aus, so erhält man

$$\begin{aligned} T^2 \sum_{\varepsilon_1} \frac{1}{i\varepsilon_1 - (\lambda + \Delta_i)} \frac{1}{i(\omega_n + \varepsilon_3 - \varepsilon_1) - \xi(p')} \sum_{\varepsilon_2} \frac{1}{i\varepsilon_2 - (\lambda + \Delta_j)} \frac{1}{i(\omega_n + \varepsilon_3 - \varepsilon_2) - \xi(p'')} \\ = \frac{f(\lambda + \Delta_i) - f[i(\omega_n + \varepsilon_3) - \xi(p')]}{-i(\omega_n + \varepsilon_3) + \xi(p') + \lambda + \Delta_i} \cdot \frac{f(\lambda + \Delta_j) - f[i(\omega_n + \varepsilon_3) - \xi(p'')]}{-i(\omega_n + \varepsilon_3) + \xi(p'') + \lambda + \Delta_j} \end{aligned}$$

$f(x)$ bezeichnet die Fermifunktion. Wegen

$$\omega_n + \varepsilon_3 = m 2\pi T \quad j \quad m \text{ ganz,}$$

kann man im Argument der Fermifunktion den Summanden $i(\omega_n + \varepsilon_3)$

weglassen. Die Summen wurden über die Matsubara - Summen - Technik berechnet, bei der die Summen in Integrale umgeformt werden, die leichter zu berechnen sind ⁽¹⁶⁾. Nach Ausführung der dritten Matsubara - Summe und anschließender Grenzwertbildung mit dem Abrikosov - Ausfrierfaktor erhält man:

$$\sum_{\alpha\alpha'}^{(123)}(i\omega_n) =$$

$$\sum_{i,j,k} \frac{n}{\sum_{\nu} \exp(-\Delta_{\nu}/T)} \langle ik; ji; kj \rangle_{\alpha\alpha'} \iint \frac{d\vec{p}' d\vec{p}''}{(2\pi)^6} \cdot$$

$$\left[e^{-\Delta_k/T} \frac{1}{i\omega_n - \xi(p') + \Delta_k - \Delta_i} \frac{1}{i\omega_n - \xi(p'') + \Delta_k - \Delta_j} \right.$$

$$- e^{-\frac{-(\xi(p') + \Delta_i)}{T}} \frac{1}{-i\omega_n + \xi(p') + \Delta_i - \Delta_k} \frac{1}{\xi(p') - \xi(p'') + \Delta_i - \Delta_j}$$

$$\left. - e^{-\frac{-(\xi(p'') + \Delta_j)}{T}} \frac{1}{-i\omega_n + \xi(p'') + \Delta_j - \Delta_k} \frac{1}{\xi(p'') - \xi(p') + \Delta_j - \Delta_i} \right]$$

Bei der Ausführung der Integrationen muß man folgendes beachten: Daß die Austausch - Wechselwirkung mit einem konstanten Austauschintegral J dargestellt wird, ist natürlich nur eine Näherung. In Wirklichkeit müßte man $J(\vec{p}', \vec{p}'')$ schreiben. Ähnlich wie in der Supraleitung, in der die die Cooper - Paar - Bildung hervorrufoende attraktive Wechselwirkung der Elektronen nur in einem bestimmten Bereich um die Fermikante ungleich Null angenommen wird, setzt man jetzt

$$J(\vec{p}', \vec{p}'') = \begin{cases} J & \text{für } |\vec{p}'| \leq p_F; |\vec{p}''| \leq p_F \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Die Integrationen erstrecken sich also nur über endliche Bereiche. Da die Integranden jeweils nur von den Beträgen der Impulse abhängen, führt man die Impulsintegrale in Energieintegrale über

$$\int \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\Omega_{\vec{p}} \cdot \int_{-p_F}^{+p_F} p^2 dp = \int_{-E_F}^{E_F} N(\xi) d\xi$$

wobei $N(\xi) = \frac{p_F m}{2\pi^2}$ ist.

Da der Hauptbeitrag zum Integral von der Umgebung von $\xi = 0$ herrührt, kann man $N(\xi)$ als $N(0)$ vors Integral ziehen. Bei der Berechnung der Integrale verwendet man mehrmals den Trick, daß man, anstatt die Energieintegrationen zu begrenzen, die Fermifunktion in eine Reihe entwickelt und hier die Summationsgrenzen beschneidet, was vollkommen äquivalent ist. Nicht alle auftretenden Integrale konnten für diskrete ω_n - Werte gelöst werden, weshalb vor den Integrationen zu reellen ω - Werten analytisch fortgesetzt wurde. So konnte der Imaginärteil der Selbstenergie für reelle ω bei $T \neq 0$ berechnet werden; für den Realteil gelang das nicht.

Man erhält schließlich als Endergebnis:

$$\begin{aligned}
 i \Im \sum_{\alpha\alpha}^{(3)}(\omega) &= i \Im \sum_{\alpha\alpha}^{(123)}(\omega) + i \Im \sum_{\alpha\alpha}^{(132)}(\omega) = \\
 & i \operatorname{sgn} \omega \cdot n \pi [N(0)]^2 \sum_{ijk} \sum'_{(\nu\mu)} \langle \nu k; \mu \nu; k \mu \rangle_{\alpha\alpha} \cdot \\
 & \left[\operatorname{Re} \psi \left(\frac{\epsilon_F - i\omega - i(\Delta_k - \Delta_\mu)}{2\pi T} + 1 \right) - \operatorname{Re} \psi \left(\frac{-i\omega - i(\Delta_k - \Delta_\mu)}{2\pi T} + \frac{1}{2} \right) \right] \cdot \\
 & \left[f(\omega - \Delta_\nu + \Delta_k)(n_\nu - n_k) + n_k \right] \\
 & - i \operatorname{sgn} \omega \cdot n \pi [N(0)]^2 \sum_{ijk} \sum'_{(\nu\mu)} \langle k \nu; \nu \mu; \mu k \rangle_{\alpha\alpha} \\
 & \left[\operatorname{Re} \psi \left(\frac{\epsilon_F + i(-\omega + \Delta_k - \Delta_\mu)}{2\pi T} + 1 \right) - \operatorname{Re} \psi \left(\frac{i(-\omega + \Delta_k - \Delta_\mu)}{2\pi T} + \frac{1}{2} \right) \right] \cdot \\
 & \left[f(\omega + \Delta_\nu - \Delta_k)(n_k - n_\nu) + n_\nu \right]
 \end{aligned} \tag{9}$$

Hierbei ist unter $\sum'_{(\nu\mu)} B_{\nu\mu}$, B eine beliebige GröÙe, folgendes zu verstehen: $\sum'_{(\nu\mu)} B_{\nu\mu} = B_{ij} + B_{ji}$.

Da in späteren Rechnungen die Selbstenergie für $T = 0$ interessiert, sei der Grenzwert $T \rightarrow 0$ angegeben:

$$\begin{aligned}
 i \Im \sum_{\alpha\alpha}^{(3)}(\omega) &= \\
 & i \operatorname{sgn} \omega \cdot n \pi [N(0)]^2 \sum_{ijk} \sum'_{(\nu\mu)} \langle \nu k; \mu \nu; k \mu \rangle_{\alpha\alpha} \cdot \\
 & \ln \frac{\epsilon_F}{|\omega + \Delta_{k\mu}|} \left[f(\omega - \Delta_{\nu k})(n_\nu - n_k) + n_k \right] \\
 & - i \operatorname{sgn} \omega \cdot n \pi [N(0)]^2 \sum_{ijk} \sum'_{(\nu\mu)} \langle k \nu; \nu \mu; \mu k \rangle_{\alpha\alpha} \cdot \\
 & \ln \frac{\epsilon_F}{|\omega + \Delta_{\mu k}|} \left[f(\omega - \Delta_{k\nu})(n_k - n_\nu) + n_\nu \right]
 \end{aligned} \tag{10}$$

Für $T = 0$ ist jetzt die Fermifunktion eine Stufenfunktion,

und es gilt $n_k = \delta_{k,1}$, d.h., daß n_k nur dann ungleich Null ist, wenn k den Grundzustand bezeichnet.

Zur Untersuchung der Divergenzen des letzten Ausdrucks sei beispielsweise das in Fig. 4 angegebene, nicht entartete 3 - Niveau - System zugrunde gelegt, dessen u.a. durchs Kristall- oder Kernfeld bestimmte Wellenfunktionen hier im einzelnen nicht interessieren. Zur Klärung der Frage, ob bei $\omega = 0$ eine Divergenz vorliegt, muß man all die Faktoren addieren, die bei $\ln \frac{\epsilon_F}{|\omega \pm \epsilon|}$ stehen. Es zeigt sich, daß sie sich alle wegheben. Die Term aufspaltung hat also die Singularität bei $\omega = 0$ im Imaginärteil der Selbstenergie weggedämpft! Statt dessen tauchen aber für den "Spin down" ($\alpha = -$) Singularitäten bei $\omega = -\Delta_{1,1}$ und $\omega = -\Delta_{2,1}$ auf, für den "Spin up" ($\alpha = +$) bei $\omega = \Delta_{1,1}$ und $\omega = \Delta_{2,1}$. Eine Singularität bei $\omega = \pm \Delta_{1,2}$ existiert nicht, was auf die gleiche Art und Weise festgestellt wird wie bei $\omega = 0$.

All diese Überlegungen gelten natürlich nur für den Fall, daß keine Restentartung der Niveaus vorliegt! Geht man jetzt etwa zu $\Delta_{2,1} \rightarrow 0$ über, so erscheint natürlich die Singularität bei $\omega = 0$ wieder. Es läßt sich also der Schluß ziehen, daß Streuprozesse an einem nicht entarteten Verunreinigungs-zustand keine Kondo - Singularität hervorrufen können.

2) E l e k t r i s c h e L e i t f ä h i g k e i t

A. Abrikosov ⁽¹⁷⁾ hat für schwach verunreinigte Metalle eine Relation hergeleitet, mit deren Hilfe man den elektrischen Leitfähigkeitstensor über Greensfunktionen berechnen kann.

$$-i\omega G_{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega) = \frac{Ne^2}{m} \delta_{\alpha\beta} - \frac{2ie^2}{(2\pi)^4 m^2} \int d\vec{p}' \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha' \overleftrightarrow{\Pi}_\beta(\vec{p}_+, \vec{p}_-, \varepsilon + \omega, \varepsilon) \quad (11)$$

Diese Formel gilt für $T = 0$, ε und ω bezeichnen kontinuierliche Frequenzen. Der Vertex $\overleftrightarrow{\Pi}$ ist dabei definiert durch

$$\overleftrightarrow{\Pi}(\vec{p}_+, \vec{p}_-, \varepsilon + \omega, \varepsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{p}'' \overline{G(\vec{p}_+, \vec{p}_+''; \varepsilon + \omega) \vec{p}'' G(\vec{p}_-, \vec{p}_-, \varepsilon)} \quad (12)$$

Der Strich deutet dabei die Mittelung über die statistisch verteilten Verunreinigungspositionen an. Weiterhin ist $\vec{p}_\pm = \vec{p} \pm \frac{\hbar}{2}$.

T. Kakitani ⁽¹³⁾ hat die Leitfähigkeit für den Fall von paramagnetischen Verunreinigungen berechnet, deren Wechselwirkung mit den Leitungselektronen durch die Austausch - Wechselwirkung gegeben ist. Er stellt eine Integralgleichung für den Vertex $\overleftrightarrow{\Pi}$ auf, deren Lösung unter der Voraussetzung $k_F \tau(\varepsilon) \ll 1$ lautet:

$$\overleftrightarrow{\Pi}(\vec{p}_+, \vec{p}_-, \varepsilon + \omega, \varepsilon) = \vec{p} G(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G(\vec{p}, \varepsilon) \Gamma(\varepsilon + \omega, \varepsilon) \quad (13)$$

Die Größe τ ist durch $\Sigma(\varepsilon) = -i \operatorname{sign} \varepsilon / (2 \tau(\varepsilon))$ definiert.

Von $\Gamma(\varepsilon + \omega, \varepsilon)$ soll nur bemerkt werden, daß diese Größe für den Fall von s - Wellen - Streuung, die im folgenden nur verwendet werden wird, identisch gleich Eins wird. Die Funktionen G sind die vollen Greensfunktionen der Leitungselektronen.

Die letzten Bemerkungen bleiben voll gültig, wenn man jetzt das Störfeld in die Betrachtungen einschließt. Der Vertex $\overleftrightarrow{\Pi}$ wird nur insofern vom Störfeld beeinflusst, als in

die Greensfunktionen die geänderte Selbstenergie eingeht. Vom Faktor Γ rühren keine Änderungen her. An den Greensfunktionen sind keine Spinindizes angebracht, da sie für "Spin up" und "Spin down" gleich sind.

Zur Berechnung der Leitfähigkeit werde einfachheitshalber das in Fig. 5 angegebene, nicht entartete 2 - Niveau - System angenommen. Setzt man jetzt (13) in (11) ein, so muß folgendes Integral gelöst werden:

$$\int d\vec{p} \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta G(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G(\vec{p}, \varepsilon) \quad (14)$$

Die Integration muß zuerst über ε ausgeführt werden, da das Impulsintegral über diesen Integranden hoch divergent sein würde. Da die Integration über ε zu unüberbrückbaren Schwierigkeiten führt, muß das Konvergenzverhalten des Integranden bezüglich $\vec{p}$ verbessert werden, damit die Integration über $\vec{p}$ zuerst ausgeführt werden kann.

$$\begin{aligned} \int d\vec{p} \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta G(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G(\vec{p}, \varepsilon) = \\ \int d\varepsilon \int d\vec{p} \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta [G(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G(\vec{p}, \varepsilon) - G^\circ(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G^\circ(\vec{p}, \varepsilon)] \\ + \int d\vec{p} \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta G^\circ(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G^\circ(\vec{p}, \varepsilon) \end{aligned} \quad (15)$$

Dabei ist $G^\circ(\vec{p}, \varepsilon)$ die freie Greensfunktion

$$G^\circ(\vec{p}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon - \xi(\vec{p}) + i\eta \operatorname{sgn} \varepsilon}$$

Das letzte Integral wird im Anhang A ausgerechnet und hat den Wert

$$\int d\vec{p} \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta G^\circ(\vec{p}, \varepsilon + \omega) G^\circ(\vec{p}, \varepsilon) = i \frac{8\pi^2}{3} m p_F^3 \left[\frac{\omega}{\omega + i\eta} - 1 \right] \delta_{\alpha\beta}$$

Von dem noch verbleibenden Integral in (15) kann man sofort sagen, daß aus Symmetriegründen $\alpha = \beta$ sein muß. Und da die Greensfunktionen nur vom Impulsbetrag abhängen, kann man jetzt ersetzen

$$\int d\vec{p} (\vec{p}_\alpha)^2 = \frac{1}{3} \int d\vec{p} p^2 = \frac{4\pi m p_F^3}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon$$

Hierbei wurde wieder verwendet, daß der Hauptbeitrag zum Integralwert vom Integranden in der Nähe der Fermikante herrührt. Die Integration wird mit Hilfe des Residuensatzes durchgeführt. Man erhält:

$$\begin{aligned} \int d\epsilon \int d\vec{p} \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta [G(\vec{p}, \epsilon + \omega) G(\vec{p}, \epsilon) - G^o(\vec{p}, \epsilon + \omega) G^o(\vec{p}, \epsilon)] = \\ = \delta_{\alpha\beta} \frac{i 8\pi^2 m p_F^3}{3} \left[\frac{-\omega}{\omega + i\eta} + \int_{-\omega}^0 d\epsilon \frac{1}{\omega - \Sigma(\epsilon + \omega) + \Sigma(\epsilon)} \right] \end{aligned}$$

Mit diesem Zwischenergebnis ergibt sich jetzt aus (11)

$$-i\omega G_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{N e^2}{m} \delta_{\alpha\beta} \int_{-\omega}^0 d\epsilon \frac{1}{\omega + \Sigma(\epsilon) - \Sigma(\epsilon + \omega)} \quad (16)$$

Zunächst wird die Selbstenergie nur in zweiter Ordnung berücksichtigt. Man erhält aus (5) für $-\omega \leq \epsilon \leq 0$:

$$\Sigma(\epsilon) - \Sigma(\epsilon + \omega) = \frac{2i}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_1} \left[\ln \frac{\epsilon + \Delta}{\epsilon - \Delta} + \ln \frac{\epsilon + \omega - \Delta}{\epsilon + \omega + \Delta} \right]$$

mit den Bezeichnungen

$$\frac{1}{\tau_0} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{11}} + \frac{1}{\tau_{12}} \right) \quad ; \quad \frac{1}{\tau_1} \equiv \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\tau_{12}}$$

(Bei den Rechnungen wird später $\tau_{11} = \tau_{12}$ angenommen).

Würde man, was hier nicht getan wird, auch die übliche Potentialstreuung berücksichtigen, so würde zu dem obigen $1/\tau_0$ ein weiterer Summand hinzutreten.

Das Integral in (16) ist exakt nicht zu lösen, weshalb man zu numerischen Verfahren greifen muß. Bei den Rechnungen muß besonders bei der Berechnung der Logarithmen beachtet werden, daß sie positive und negative Argumente haben können.

Alle folgenden Überlegungen und Ergebnisse gelten unter der Voraussetzung $\omega \tau_0 \ll 1$, und da ω im Bereiche der Termtrennungsenergie Δ interessiert, muß also $\Delta \tau_0 \ll 1$ gelten. Die Größe wird aus der in Ref. (12) angegebenen Selbstenergie, die für entartete Verunreinigungsniveaus berechnet wurde, zu 10^{-5} eV abgeschätzt, wobei als charakteristische Größen für die Verunreinigungskonzentration $c = 0,001$, für das Austauschintegral $J = 0,1$ eV und für die Zustandsdichte an der Fermikante $N(0) = 0,5 \frac{1}{\text{eV}}$ angenommen wurden. Um die Relation $\Delta \tau_0 \ll 1$ zu erfüllen, darf also die Termaufspaltung Δ höchstens $\Delta \approx 10^{-6} \text{ eV} \approx 10^{-2} \text{ }^\circ\text{K}$ betragen. Eine solch kleine Termaufspaltung wird in den Seltenen Erden vom Kernfeld (Hyperfeinstrukturaufspaltung) hervorgerufen, während die Kristallfelder in diesen Metallen Aufspaltungen der Größenordnung $1 - 100^\circ\text{K}$ erzeugen. Da es bei diesen Überlegungen aber letztlich nur auf die Existenz der Aufspaltung ankommt, wird der Gang der weiteren Rechnungen nicht von der Frage beeinflusst, woher die Termaufspaltungen stammen.

Durch numerische Berechnungen des Integrals

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{1}{\omega + 2i/\tau_0 - 1/\tau_1 \left[\ln \frac{\varepsilon + \Delta}{\varepsilon - \Delta} + \ln \frac{\varepsilon + \omega - \Delta}{\varepsilon + \omega + \Delta} \right]} \quad (17)$$

unter der Voraussetzung $\omega \tau_0 \ll 1$ ergeben sich für die Leitfähigkeit die in Fig. 6 und Fig. 7 dargestellten Kurven.

Wie man aus Fig. 6 entnimmt, liegen die Werte des Realteils der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Niveaufenspaltung höher als bei den Rechnungen, die mit entarteten Niveaus durchgeführt werden. Das ist folgendermaßen zu verstehen: Bei $T = 0$ ist das angeregte Niveau thermisch nicht besetzt und kann folglich für $\omega = 0$ bei den Streuprozessen keine Rolle spielen. Wäre aber zweifache Entartung vorhanden, läge also keine Aufspaltung vor, so würden beide Niveaus zu den Streuvorgängen beitragen, und es muß sich infolge verstärkter Streuung eine geringere Leitfähigkeit einstellen. Das Absinken der oberen Kurve in Fig. 6 mit steigendem ω liegt darin begründet, daß das angeregte Niveau infolge des Übergangsmatrixelementes $1/\tau$, mit steigendem ω ein immer größeres Gewicht erhält, bis schließlich zwei Niveaus zur Verfügung stehen, die an den Streuvorgängen beteiligt sind.

Das Absinken des Realteils der Leitfähigkeit unter den Anfangswert $\text{Re } G(\omega=0) = \frac{e^2}{m} N \tau_{11} = \frac{e^2}{m} N \tau_0$ (obere Kurve in Fig. 6) kann man sich auch leicht verständlich machen, wenn man an die physikalische Bedeutung dieser Größe denkt. Der Realteil der elektrischen Leitfähigkeit ist ein Maß für die mittlere Energie, die sich die Leitungselektronen aus dem äußeren elektrischen Felde bei ihrer Beschleunigung holen. Bei $\omega = 0$ steht nur der Grundzustand für Streuprozesse zur Verfügung, was zur Leitfähigkeit $G(\omega=0) = \frac{e^2}{m} N \tau_0$ führt. Mit steigendem ω wächst aber, wie schon weiter oben ausgeführt, die Bedeutung des angeregten Niveaus; es tritt dann ein zusätzlicher Mechanismus auf, der den Leitungselektronen Energie entzieht. Denn sobald ein Elektron Energie der Größenordnung Δ

aus dem äußeren Felde gewonnen hat, ist es in der Lage, Verunreinigungen anzuregen, wobei es selbst die Anregungsenergie verliert. Die mittlere Energieentnahme des Elektrons aus dem äußeren Felde muß sich also durch die Term aufspaltung verringern, da die Anregungsenergie der Verunreinigungen beispielsweise in Form von Stößen zweiter Art und von Phononen im zeitlichen Mittel isotrop an den Kristall abgegeben wird und damit zum Stromtransport nicht mehr beitragen kann.

Der Imaginärteil der Leitfähigkeit zeigt ein anderes Verhalten (obere Kurve in Fig. 7). Er steigt, im Gegensatz zum Realteil, über seinen Anfangswert $\text{Im } G(\omega=0) = 0$ an. Der Imaginärteil der Leitfähigkeit ist ein Maß für die Phasenverschiebung zwischen angelegter Feldstärke und sich einstellender Stromdichte. Es ist plausibel, daß das Nachlaufen der Phase der Stromdichte gegenüber der Phase der Feldstärke besonders groß im Bereiche $\omega \sim \Delta$ ist, da durch die Niveaufspaltung ein zusätzlicher "Verzögerungsmechanismus" gegen den Leitungselektronentransport vorhanden ist.

Im nächsten Schritt soll bei der Berechnung der Leitfähigkeit die Selbstenergie bis zur dritten Ordnung berücksichtigt werden. Es ist dann im Bereiche $-\omega \leq \varepsilon \leq 0$:

$$\begin{aligned} \Sigma(\varepsilon) - \Sigma(\varepsilon + \omega) = & \frac{2i}{\tau_0} - \frac{1}{\tau_1} \left[\ln \frac{\varepsilon + \Delta}{\varepsilon - \Delta} + \ln \frac{\varepsilon + \omega - \Delta}{\varepsilon + \omega + \Delta} \right] \\ & + \frac{i}{1\tau_2} \left[\ln \frac{\varepsilon_F}{|\varepsilon + \Delta|} + \ln \frac{\varepsilon_F}{|\varepsilon - \Delta|} + \ln \frac{\varepsilon_F}{|\varepsilon + \omega + \Delta|} + \ln \frac{\varepsilon_F}{|\varepsilon + \omega - \Delta|} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

Hierbei wurde (10) verwendet. Es wurde die Tatsache benutzt, daß $\text{Im } \Sigma^{(3)}(\varepsilon)$ für $\varepsilon = 0$ wegen der Term aufspaltung keine Singularität aufweist. Die Größe $1/\tau_2$ ist definiert durch

$$\frac{1}{\tau_2} \equiv \pi [N(0)]^2 n \Omega \quad (19)$$

Unter Ω ist hier die Summe aller Ausdrücke zu verstehen, die in (10) als Faktoren bei den Logarithmen stehen. Der Einfachheit halber wurde angenommen, daß diese Summen bei $\ln \frac{\epsilon_F}{|\epsilon + \Delta|}$ und bei $\ln \frac{\epsilon_F}{|\epsilon - \Delta|}$ die gleichen sind. Die genaue Größe interessiert überhaupt nicht; es sei nur festgestellt, daß $|\tau_2/\tau_0| \sim 10$ gilt. Diese Abschätzung wurde auf die gleiche Art und Weise gewonnen wie die weiter oben für $1/\tau_0$ durchgeführte.

Somit ergibt sich wieder unter der Voraussetzung $\omega \tau_0 \ll 1$

$$-i\omega G_{\alpha\beta}(\omega) = \quad (20)$$

$$\frac{N e^2}{m} \tau_0 \int_{-\omega}^0 d\epsilon \left[2i - \frac{\tau_0}{\tau_1} \left(\ln \frac{\epsilon + \Delta}{\epsilon - \Delta} + \ln \frac{\epsilon + \omega - \Delta}{\epsilon + \omega + \Delta} \right) + i \frac{\tau_0}{\tau_2} \left(\ln \frac{\epsilon_F}{|\epsilon + \Delta|} + \ln \frac{\epsilon_F}{|\epsilon - \Delta|} + \ln \frac{\epsilon_F}{|\epsilon + \omega + \Delta|} + \ln \frac{\epsilon_F}{|\epsilon + \omega - \Delta|} \right) \right]^{-1} \}$$

Dieses Integral muß wieder numerisch gelöst werden. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 dargestellt.

Der Imaginärteil der Leitfähigkeit ist überall genähert Null, so daß eine reelle Leitfähigkeit vorliegt. Diese geringe Größe des Imaginärteils liegt daran, daß wegen $\epsilon_F \sim 3 \cdot 10^4 \text{ °K}$ und $\Delta = 10^{-2} \text{ °K}$ die Relation

$$\left| \frac{\tau_0}{\tau_1} \cdot \ln \left| \frac{\epsilon_F^4}{(\epsilon + \Delta)(\epsilon - \Delta)(\epsilon + \omega + \Delta)(\epsilon + \omega - \Delta)} \right| \right| \gg \frac{\tau_0}{\tau_1} \left(\ln \left| \frac{\epsilon + \Delta}{\epsilon - \Delta} \right| + \ln \left| \frac{\epsilon + \omega - \Delta}{\epsilon + \omega + \Delta} \right| \right) \quad (21)$$

gilt, so daß der Realteil im Nenner des Integrals von (20) gegen den Imaginärteil vernachlässigt werden kann, was zu einer reellen Leitfähigkeit führt. Da der linke Ausdruck in (21), wie die Rechnungen auf dem Computer zeigen, in ausgezeichnete Näherung durch $4 |\tau_0/\tau_2| \cdot \ln |\epsilon_F/\Delta|$ dargestellt werden

kann — diese Näherung ist nur in einer sehr geringen Umgebung der Singularitäten $\varepsilon = \pm \Delta, \varepsilon = \pm \Delta - \omega$ schlecht, da aber über diese Funktion noch integriert wird, ist die Näherung allgemein gerechtfertigt —, und da $4|\tau_0/\tau_1| \ln|\varepsilon_F/\Delta|$ groß gegen alle anderen im Nenner auftretenden Terme ist, ist es verständlich, daß die Funktionswerte von $\operatorname{Re} G$ und $\operatorname{Im} G$ nur noch in geringerem Maße variieren als die der anderen in Fig. 6 und Fig. 7 dargestellten Kurven; sie sind praktisch konstant.

Vergleicht man diese Rechnungen mit den entsprechenden Rechnungen, die ohne Term aufspaltung durchgeführt wurden ⁽¹³⁾, so sieht man, daß die hier nahezu reelle Leitfähigkeit nicht den Wert Null annimmt, was einer Divergenz im Widerstand entsprechen würde. Das hat folgende Ursache. In T. Kakitanis Rechnungen ⁽¹³⁾ rührt die Singularität im Widerstand für $\omega = 0$ von einem der linken Seite von (21) analogen Term mit $\Delta = 0$ her. Für diesen Ausdruck gilt nun aber eine andere Näherung

$$\ln \frac{\varepsilon_F^4}{\varepsilon \varepsilon (\varepsilon + \omega) (\varepsilon + \omega)} \approx 4 \ln |\varepsilon_F / \omega| \quad (22)$$

Im Logarithmus taucht die Frequenz ω des äußeren elektrischen Feldes auf, und dieses Verhalten führt zur Divergenz im Widerstand bei $\omega = 0$.

Wie die vorigen Rechnungen gezeigt haben, wird in (22) bei Berücksichtigung der Term aufspaltung die Frequenz ω durch die Niveaudifferenz Δ ersetzt, wodurch keine Singularitäten mehr im Widerstand auftreten können. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß bei Berücksichtigung der

Niveaufspaltung die Singularität in der Selbstenergie bei $\epsilon = \Delta$ nicht zu einer Singularität im Widerstand bei $\omega = \Delta$ führt, was man hätte vermuten können, da in Kakitanis Rechnungen ⁽¹³⁾ die Singularität in der Selbstenergie bei $\epsilon = 0$ eine Divergenz im Widerstand bei $\omega = 0$ nach sich zieht.

Führt man die Rechnungen für eine Term aufspaltung von $\Delta = 10^\circ \text{K}$ durch, wie sie von den Kristallfeldern in Seltenen Erden hervorgerufen werden, so ist im Nenner von (16) der Summand ω der bei weitem größte Term im Bereiche $\omega \sim \Delta$. Für die Leitfähigkeit erhält man dann sofort

$$G_{\alpha\beta}(\omega) = i \frac{Ne^2}{m} \int_{\alpha\beta} \frac{1}{\omega} \quad ; \quad \omega > \Delta/10 = 1^\circ \text{K}$$

Die Leitfähigkeit ist dann in sehr guter Näherung imaginär, was verständlich ist, da für große Frequenzen die mittlere Energieentnahme der Leitungselektronen aus dem äußeren elektrischen Feld gleich Null ist.

Für den Bereich $\omega < \Delta/10$ ergeben die Berechnungen auf dem Computer die in Fig. 9 - 12 dargestellten Ergebnisse.

Wie aus Fig. 6 - 12 ersichtlich ist, ist es hier sehr wichtig, daß man die Selbstenergie bis zur dritten Ordnung einschließlich berücksichtigt. Die Rechnungen, die nur die Selbstenergie zweiter Ordnung einschließen, sind dann realistisch, wenn man $\text{Im } \Sigma^{(3)}$ gegen $\text{Im } \Sigma^{(2)}$ vernachlässigen kann. Bei den Rechnungen mit Berücksichtigung der Term aufspaltung wäre das der Fall, wenn $|\tau_0/\tau_2| \ll \tau_0/\tau_1$ gelten würde, was nur bei anderen Werten des Austauschintegrals und der Zustandsdichte an der Fermikante sein könnte als sie hier angenommen wurden.

Beim Fehlen einer Termaufspaltung muß immer die dritte Ordnung mit berücksichtigt werden, da der Logarithmus in $\text{Im } \Sigma^{(3)}(\omega)$, unabhängig von der Größenordnung von $|\tau_0/\tau_2|$, immer eine Nullstelle bei $\omega=0$ im Realteil der Leitfähigkeit hervorruft, was beim Fehlen von $\text{Im } \Sigma^{(3)}(\omega)$ nicht der Fall wäre. Bei den Rechnungen mit Termaufspaltung liegt der Fall anders, da hier die Singularitäten in $\text{Im } \Sigma^{(3)}(\omega)$ nicht zu Nullstellen in der Leitfähigkeit, also zu Divergenzen im Widerstand, führen.

Bisher wurde stets ein nicht entartetes 2 - Niveau - System vorausgesetzt. Läßt man jetzt für den angeregten Zustand ein Dublett zu, so ändert sich nichts Grundsätzliches an allen vorigen Überlegungen. Ist jedoch der Grundzustand zweifach entartet, so taucht auch bei den Rechnungen mit Berücksichtigung der Termaufspaltung wieder eine Nullstelle der Leitfähigkeit, also eine Divergenz im Widerstand, bei $\omega = 0$ auf.

3) I n d i r e k t e V e r u n r e i n i g u n g s - w e c h s e l w i r k u n g e n

a) Verunreinigungswechselwirkung über die Austauschstreuung

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit sollen nun noch Wechselwirkungen zwischen Verunreinigungen betrachtet werden, die in den vorherigen Abhandlungen ausdrücklich ausgeschlossen waren. Zur Vereinfachung werden nur zwei Verunreinigungen betrachtet, die dem elektrischen Felde eines Kristalles ausgesetzt sind. Das Elektronengas des Wirtskristalles ist das die Wechselwirkung vermittelnde Medium; die unmittelbare Wechselwirkung der Verunreinigungen ist vernachlässigbar gering, sofern sie nicht gerade zu nahe sind, etwa auf benachbarten Gitterplätzen. Diese indirekte Wechselwirkung wurde zuerst von A. Ruderman und C. Kittel ⁽¹⁸⁾ berechnet. Man kann sie qualitativ so verstehen, daß ein Leitungselektron an der ersten Verunreinigung gestreut wird, dadurch Information über den Zustand dieser Verunreinigung erhält und bei der anschließenden Streuung an der zweiten Verunreinigung diese Information vermittelt. Der Schwerpunkt der Betrachtungen liegt natürlich wieder auf den Effekten, die durch Kristallfelder hervorgerufen werden.

Die Rechnungen werden wieder mit Hilfe des Abrikosovschen Pseudofermionen - Formalismus behandelt. Änderungen treten jetzt aber dadurch auf, daß man die Probleme nicht auf Streuung an einer einzigen Verunreinigung wie bei der Berechnung der Selbstenergie zurückführen kann. Aus diesem Grunde muß der Normalisierungsfaktor zu $\exp(2\lambda/\tau)/(\sum_i \exp(-\Delta_i/\tau))^2$ abgeändert werden ⁽¹⁵⁾.

Die Störungsentwicklung der Wechselwirkungsenergie ist in Form von Diagrammen in Fig. 13 dargestellt. Da der erste Graph (siehe Fig. 13) nur Verunreinigungspropagatoren hat, stellt er keine Wechselwirkung dar; er interessiert also nicht. Im dritten und vierten Graphen tauchen zum ersten Mal Vielfachstreuungen an ein und derselben Verunreinigung auf; hier werden sich die Kristallfeldeffekte das erste Mal bemerkbar machen. Der zweite Graph stellt die übliche Ruderman - Kittel - Wechselwirkung dar. Die analytische Form hierfür lautet (bei einem $(2S+1)$ -fach entartetem Verunreinigungsgrundzustand), wobei die Austausch-Wechselwirkung als Störoperator zugrunde gelegt wird:

$$E^{(2)} = i R^2 \sum_{ij} M_{ii} M_{jj} e^{2\lambda/\tau} / (2S+1)^2 \cdot \quad (23)$$

$$\int \frac{d\omega}{2\pi} G_{\omega}^{\circ}(r) G_{\omega}^{\circ}(r) \left(T \sum_{\epsilon_n} \frac{\exp(-i\epsilon_n \eta)}{i\epsilon_n - \lambda} \right) \left(T \sum_{\epsilon_n} \frac{\exp(-i\epsilon_n \eta)}{i\epsilon_n - \lambda} \right)$$

Die Summen über ϵ_n werden in Anhang B ausgerechnet;
Die Matrixelemente sind definiert durch

$$M_{ii} M_{jj} = \sum_{\alpha, \alpha'} \langle i, \alpha' | \vec{J}_1 \cdot \vec{S} | i, \alpha \rangle \langle j, \alpha | \vec{J}_2 \cdot \vec{S} | j, \alpha' \rangle$$

Die Indizes an den Drehimpulsoperatoren bezeichnen die Verunreinigungsnummer. Die freie Greensfunktion im Ortsraum lautet:

$$G_{\omega}^{\circ}(r) = -\frac{m}{2\pi r} e^{i \sqrt{p_F^2 + 2m\omega} \cdot r}$$

Als Ergebnis erhält man

$$E^{(2)} = \frac{R^2}{4} \langle g | \vec{J}_1 | g \rangle \langle g | \vec{J}_2 | g \rangle F(r) \quad (24)$$

mit

$$F(r) = \frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} [2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r] \quad (25)$$

Der Zustandsvektor $|g\rangle$ bezeichnet irgendeinen der entarteten Eigenvektoren des Grundzustandes der Verunreinigung.

Zur Untersuchung der Kristallfeldeffekte werde jetzt das Tb^{3+} - Ion herangezogen, dessen durchs Kristallfeld aufgespaltene Zustände in Ref. (11) berechnet sind. Es wird angenommen, daß alle Zustände, außer den in Fig. 14 angegebenen, energetisch so hoch liegen, daß sie nicht betrachtet werden müssen. Das in Fig. 14 beschriebene Niveausystem wird allen folgenden Betrachtungen zugrunde liegen. Dabei ist beispielsweise $|+5\rangle$ ein Eigenvektor der Operatoren $\vec{J}^2$ und $\vec{J}_z$ mit den Eigenwerten $J=6$, bzw. $J_z=5$. Quantisierungsachse ist hier eine kristallographische Achse, deren Existenz vorausgesetzt sei. Alle Vektoren werden im weiteren auf diese Achse bezogen.

Für den Graphenteil



kann man die schon früher berechnete Formel (5) für die Selbstenergie in zweiter Ordnung verwenden. In etwas anderer Schreibweise lautet sie hier:

$$\sum^{(2)}(\omega) = R^2 2\pi N(0) \sum_{ik} \sum_{\alpha} \langle ki, ik \rangle_{\alpha\alpha} \cdot$$

$$\left[-\frac{i}{2} \delta_{i1} \ln \omega + \frac{\delta_{k2} \delta_{i1} + \delta_{k1} \delta_{i2}}{4\pi} \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} \right]$$

Wegen

$$\sum_{\alpha} \langle k i, i k \rangle_{\alpha} = \frac{1}{2} \langle k | \vec{J}_1 | i \rangle \langle i | \vec{J}_1 | k \rangle$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \sum^{(2)}(\omega) &= A^2 \pi N(0) \sum_{i,k} \langle k | \vec{J}_1 | i \rangle \langle i | \vec{J}_1 | k \rangle \cdot \\ &\quad \left[-\frac{i}{2} \delta_{i1} \operatorname{sgn} \omega + \frac{\delta_{k2} \delta_{i1} + \delta_{k1} \delta_{i2}}{4\pi} \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

Damit erhält man für den Graphen vierter Ordnung (der von dritter Ordnung hat infolge seiner Matrixelemente den Wert Null, der von zweiter Ordnung zeigt keine Kristallfeldeffekte) für $T = 0$:

$$E^{(4)} = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\omega}^{\circ}(r) G_{\omega}^{\circ}(r) \sum^{(2)}(\omega) \sum^{(2)}(\omega) \quad (27)$$

mit

$$\sum^{(2)}(\omega) \sum^{(2)}(\omega) = \quad (28)$$

$$\begin{aligned} &\frac{A^4}{2} \pi^2 [N(0)]^2 \sum_{i,k} \sum_{i',k'} [\langle k | \vec{J}_1 | i \rangle, \langle i | \vec{J}_1 | k \rangle; \langle k' | \vec{J}_2 | i' \rangle, \langle i' | \vec{J}_2 | k' \rangle] \cdot \\ &\quad \left(-\frac{1}{4} \delta_{i1} \delta_{i'1} - i \operatorname{sgn} \omega \left\{ \frac{\delta_{i1} (\delta_{i'1} \delta_{k'2} + \delta_{k'1} \delta_{i'2})}{8\pi} + \frac{\delta_{i'1} (\delta_{i1} \delta_{k2} + \delta_{k1} \delta_{i2})}{8\pi} \right\} \right) \cdot \\ &\quad \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} + \frac{(\delta_{i1} \delta_{k2} + \delta_{k1} \delta_{i2})(\delta_{i'1} \delta_{k'2} + \delta_{k'1} \delta_{i'2})}{16 \pi^2} \left(\ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} \right)^2 \end{aligned}$$

Hierbei ist der symbolische Klammerausdruck durch

$$[\vec{a}, \vec{b}; \vec{c}, \vec{d}] = \sum_{i=x,y,z} a_i b_i c_i d_i$$

festgelegt. Der Term, der quadratisch im Logarithmus ist, wird nicht berücksichtigt, da er Größen liefert, die klein

gegen alle anderen auftretenden Terme sind.

Das in (28) auftretende Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn} \omega \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} e^{2i \operatorname{sgn} \omega \sqrt{p_F^2 + 2m\omega} \cdot r}$$

kann nicht exakt berechnet werden. Unter den Bedingungen

$2m\omega \ll p_F^2$ und $\omega r/v_F \ll 2\pi$ läßt sich das Integral näherungsweise berechnen. Das maximale ω , für das diese Relationen noch einigermaßen gelten, werde mit ω_M bezeichnet. Es liegt in der Größenordnung von einigen $\Delta \approx 50^\circ K$, wenn man für r eine Entfernung von etwa $20 \text{ \AA}$ annimmt. Für $\omega \leq \omega_M$ kann jetzt der Exponentialfaktor näherungsweise umgeformt werden in

$$e^{2i \operatorname{sgn} \omega (p_F + \omega_M r/v_F)} \approx e^{2i p_F \operatorname{sgn} \omega}$$

Für $\omega > \omega_M$ wird angenommen, daß infolge der Oszillationen der Exponentialfunktion und weil das Argument des Logarithmus dem Werte eins zustrebt, das Integral näherungsweise den Wert Null annimmt. Mit diesen Näherungen erhält man für $E^{(4)}$

$$E^{(4)} = \frac{\mu^4}{2} \pi^2 [N(0)]^2 \sum_{i,k} \sum_{i',k'} [\langle k | \vec{g}_1 | i \rangle, \langle i | \vec{g}_1 | k \rangle; \langle k' | \vec{g}_2 | i' \rangle, \langle i' | \vec{g}_2 | k' \rangle].$$

$$\left\{ -\frac{\delta_{i1} \delta_{i'1} m}{8(2\pi)^3} \frac{1}{v_F^4} (2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r) \right. \\ \left. - \Delta \frac{m^2}{(2\pi)^2} \frac{\delta_{i1}(\delta_{i'1} \delta_{k'2} + \delta_{k'1} \delta_{i'2}) + \delta_{i'1}(\delta_{i1} \delta_{k2} + \delta_{i2} \delta_{k1})}{8\pi} \frac{1}{v^2} F_1(r) \right\} \quad (29)$$

wobei

$$F_1(r) = \frac{2 \cos 2p_F r}{1} \left[\left(\frac{v_F}{\omega_M r} - 1 \right) \ln \left| \frac{v_F/\omega_M r - 1}{v_F/\omega_M r + 1} \right| - 2 \ln |v_F/\omega_M r + 1| \right] - 2\pi \sin 2p_F r \quad (30)$$

ist und die Voraussetzungen $p_F r \gg 1$, $\omega_M r/v_F \ll 1$ gelten.

Um die Größenordnungen innerhalb dieses Ausdrucks abzuschätzen, werden die Koeffizienten der Sinus - Terme miteinander verglichen. Mit $p_r r \sim 20$ ergibt sich für eine charakteristische Kristallfeldaufspaltung von $\Delta = 50^\circ K$

$$\frac{m}{r^4} / \frac{\Delta m^2}{r^2} \approx \frac{1}{r^4} / \frac{p_r^2}{200 r^2} \approx 3 \quad (31)$$

Beim Vergleich der Kosinus - Terme ergibt sich Analoges. Es zeigt sich also, daß die Kristallfeldaufspaltung in dem betrachteten Bereich einen Zusatzterm in vierter Ordnung Störungsrechnung ergibt, der von gleicher Größenordnung wie der ursprüngliche Term vierter Ordnung ist. Dennoch kann man nicht sagen, daß die Kristallfelder die Wechselwirkungen zweier Verunreinigungen wesentlich beeinflussen, da wegen $\hbar^2 [N(0)]^2 \approx 2 \cdot 10^{-3}$ die Energie $E^{(4)} \ll E^{(2)}$ ist. Hierbei wurden als charakteristische Größen für das Austauschintegral $J = 0,1 \text{ eV}$ und für $N(0) = 0,5 \frac{1}{\text{eV}}$ verwendet. Die Schlußfolge lautet also, daß die Ruderman - Kittel - Wechselwirkung hier nur sehr geringfügig durch ein Kristallfeld der Größenordnung $\Delta = 50^\circ K$, wie es z.B. in den Seltenen Erden vorliegt, beeinflußt wird.

b) Verunreinigungswechselwirkung über die asphärische Coulombstreuung

Die Wechselwirkung zweier Verunreinigungen wird jetzt für den Fall untersucht, daß ein anderer Hamiltonoperator die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und Verunreinigungen beschreibt. Die asphärische Coulombstreuung, auch Elliott - Mechanismus genannt ⁽¹⁹⁾, soll den Prozess beschreiben, bei dem Leitungselektronen an dem nicht sphärischen Teil der 4f - Schale der Seltenen Erden gestreut werden. Unter bestimmten Bedingungen wird der Elliott - Mechanismus erheblich wichtiger als die Austausch - Wechselwirkung, weshalb es also sinnvoll ist, sie gegenüber der asphärischen Coulombstreuung in diesen Fällen zu vernachlässigen. Diese Bedingungen werden in Ref. (11) diskutiert.

In Ref. (11) wird die Methode gezeigt, mit der man den Hamiltonoperator $\hat{H}$ für die asphärische Coulombstreuung mit Hilfe der Stevensschen "Operator Äquivalenz Methode" ^(20, 21) erhalten kann. Führt man diese Methode durch, so erhält man

$$\hat{H} = \sum_{6kk'} \sum_{\substack{2l'l' \\ m m'}} \sum_{\substack{L \text{ gerade } \leq 6 \\ |l-l'| \leq L \leq l+l'}} I_L(k'l'; kl) \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} Q_L(Y_L^{m+m'}(\vec{j}) a_{k'l'm'6}^+ a_{klm6} + h.c.)$$

Q_L bedeutet das elektrische 2^L - Pol - Moment der gänzlich ausgerichteten ($j_z = j$) 4f - Schale, dividiert durch $e \langle r^L \rangle_{4f}$

I_L ist definiert durch

$$I_L(k'l'; kl) = \frac{4\pi}{2L+1} \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{e^2}{r_1} \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^L (R_{4f}(r_1))^2 R_{k'l'}(r_2) R_{kl}(r_2)$$

Hierbei ist $R_{4f}(r)/r$ der Radialanteil der Wellenfunktionen der 4f - Elektronen; analog stellen die $R_{kl}(r)/r$ die ent-

sprechenden Radialanteile der Wellenfunktionen der Leitungselektronen bei der Zerlegung nach Kugelflächenfunktionen dar. Die Operatoren $a_{k l m \sigma}^+$ und $a_{k l m \sigma}$ erzeugen, bzw. vernichten den (l, m) - Anteil eines Leitungselektrons, das den Impuls k hat. Von den Operatoren $y_L^m(\vec{j})$ seien nur die folgenden angegeben:

$$\begin{aligned} y_2^{\pm 2} &= (\vec{j}^{\pm})^2 / N \\ y_2^{\pm 1} &= \mp (\vec{j}_z \vec{j}^{\pm} + \vec{j}^{\pm} \vec{j}_z) / N \\ y_2^0 &= \sqrt{\frac{2}{3}} (3 \vec{j}_z^2 - \vec{j}(\vec{j}+1)) / N \\ N &= \sqrt{\frac{2}{3}} (2 \vec{j}^2 - \vec{j}) \end{aligned}$$

Die anderen können der Literatur (20, 21) entnommen werden.

Über die Größenordnungen der I_L ist nichts bekannt, so daß man a priori nicht sagen kann, welche Terme im Hamiltonoperator dominieren werden. Um die wesentlichen Aspekte der asphärischen Coulombstreuung in einfacher Weise herauszuarbeiten, werde zur Vereinfachung angenommen, daß nur die s-d - Wechselwirkung im Hamiltonoperator von Bedeutung ist, daß also nur $I_2(k', s; k, d) \neq 0$ gilt. Diese Größe wird außerdem als unabhängig von k und k' angenommen. Die Vernachlässigung von $I_0(k', s; k, s)$ ist sicherlich gerechtfertigt, da die s-s - Wechselwirkung eine sphärische Coulombstreuung darstellt, die hier nicht interessiert. Durch diese vereinfachenden Annahmen wird natürlich viel Information über den funktionalen Verlauf der Wechselwirkungsenergie zweier Verunreinigungen in Abhängigkeit von $\vec{r}$ verloren

gehen, aber der wesentliche Gesichtspunkt, das Auftreten einer Anisotropie, bleibt erhalten, wie die Rechnungen zeigen werden.

Mit obigen Vereinfachungen erhält man für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}} I_z Q_2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{m=-2}^2 \left\{ y_2^m(\vec{r}) a_{\vec{k}', 1G}^+ a_{\vec{k}, dmG} + h.c. \right\}$$

Der Einfachheit halber wird die Definition $R = -\sqrt{5} I_z Q_2$ eingeführt, die im weiteren Verlauf ständig verwendet wird.

Nach einer Arbeit von B. Coqblin und J. Schrieffer ⁽²²⁾ kann man diese Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren nach Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von ebenen Wellen zerlegen.

$$a_{\vec{k}, dmG} = \sum_{\hat{k}G} a_{\hat{k}G} \langle \vec{k}G | \vec{k}, d, m, G \rangle \quad (32)$$

Das Symbol $\hat{k}$ unter dem Summenzeichen soll andeuten, daß nur über die Richtungen $\hat{k}$ des Vektors $\vec{k}$ vom Betrage k summiert wird. Jetzt gilt aber, wobei die Y_ℓ^m Kugelflächenfunktion bedeuten:

$$|\vec{k}G\rangle = \sqrt{4\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^\ell Y_\ell^m(\hat{k}) |\vec{k}, \ell, m, G\rangle \quad (33)$$

woraus für die Koeffizienten von (32) folgt

$$\langle \vec{k}G | \vec{k}, d, m, G \rangle = -\sqrt{4\pi} Y_2^m(\hat{k})$$

Also ist

$$a_{\vec{k}, dmG} = - \sum_{\hat{k}G} a_{\hat{k}G} \sqrt{4\pi} Y_2^m(\hat{k}) \quad (34)$$

Analog erhält man

$$a_{\vec{k}'\vec{G}}^+ = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}'\vec{G}}^+ \sqrt{4\pi} Y_0^0 = \sum_{\vec{k}'\vec{G}} a_{\vec{k}'\vec{G}}^+ \quad (35)$$

Mit diesen Umformungen ergibt sich für den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{RC}} &= R \sum_{mG} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (y_2^m(\vec{j}) Y_2^m(\hat{k}) a_{\vec{k}'\vec{G}}^+ a_{\vec{k}\vec{G}} + h.c.) \\ &= R \sum_{mG} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (y_2^m(\vec{j}) (Y_2^m(\hat{k}) + Y_2^m(\hat{k}')) a_{\vec{k}'\vec{G}}^+ a_{\vec{k}\vec{G}}) \end{aligned} \quad (36)$$

Hierbei wird über sämtliche Vektoren summiert und nicht nur über die Richtungen $\hat{k}$, $\hat{k}'$ bei festgehaltenen Beträgen wie in (32) und (34).

Die Störentwicklung der Wechselwirkungsenergie in Diagrammform sieht natürlich genau so wieder aus wie in Fig. 13. Terme, in denen die Kristallfeldaufspaltungsenergie Δ explizit vorkommt, werden sich auch erst wieder in höherer als zweiter Ordnung Störungsrechnung bemerkbar machen. Aber aus genau den gleichen Gründen wie bei den Rechnungen mit der Austauschwechselwirkung ist hier $E^{(3)}, E^{(4)} \ll E^{(2)}$. Aus diesem Grunde wird die Wechselwirkungsenergie hier nur in zweiter Ordnung berechnet, zumal die von der asphärischen Coulombstreuung verursachten charakteristischen Effekte schon in der niedrigsten Ordnung Störungsrechnung auftauchen. ($E^{(4)}$ wird in Anhang D ausgerechnet).

In zweiter Ordnung geschieht die Wechselwirkung nur über den Grundzustand $|g\rangle$ der Verunreinigungen, da an diesen nur Einfachstreuungen vorkommen und energetisch höhere Zustände bei $T = 0$ thermisch nicht besetzt sind. Legt man wieder das Niveausystem von Fig. 14 zugrunde, so ist der Grundzustand nicht entartet. Da ein Übergang vom Grundzustand in den Grund-

zustand nur durch den Operator $y_2^0(\vec{r})$ des Hamiltonians bewirkt werden kann, wird jetzt jeder der beiden Elektron - Verunreinigung - Wechselwirkungen in dem $E^{(2)}$ entsprechenden Graphen das Matrixelement $R \langle g | y_2^0(\vec{r}) | g \rangle (Y_2^0(\hat{k}) + Y_2^0(\hat{k}'))$ zugeordnet, wobei $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ die Impulse der die Wechselwirkung vermittelnden Elektronen sind.

Für $E^{(2)}$ ergibt sich damit

$$E^{(2)} = i 2 R^2 \langle g | y_2^0(\vec{r}) | g \rangle^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} (Y_2^0(\hat{k}) + Y_2^0(\hat{k}')) (Y_2^0(\hat{k}') + Y_2^0(\hat{k})) \cdot G_{\omega}^0(k) e^{i\vec{k}\vec{r}} G_{\omega}^0(k') e^{i\vec{k}'\vec{r}}.$$

Wie man sofort sieht, vereinfacht sich dieser Ausdruck aus Symmetriegründen zu

$$E^{(2)} = 4 i R^2 \langle g | y_2^0(\vec{r}) | g \rangle^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} [Y_2^0(\hat{k}) Y_2^0(\hat{k}') + (Y_2^0(\hat{k}))^2] G_{\omega}^0(k) e^{i\vec{k}\vec{r}} G_{\omega}^0(k') e^{i\vec{k}'\vec{r}} \quad (37)$$

Daß hier die Integrationen im $\vec{k}$ - Raum durchgeführt werden müssen, liegt daran, daß die Matrixelemente der Elektron - Verunreinigung - Wechselwirkung infolge der $Y_2^0(\hat{k})$ impulsabhängig sind.

Zuerst wurde der Teil von $E^{(2)}$ berechnet, in dem das Produkt $Y_2^0(\hat{k}) Y_2^0(\hat{k}')$ steht. Dieser Teil werde mit $E_a^{(2)}$, der andere mit $E_b^{(2)}$ bezeichnet. Zerlegt man jetzt den Exponentialfaktor nach Kugelflächenfunktionen

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} i^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}) Y_{\ell}^m(\hat{r}) \quad , \quad (38)$$

so erhält man über die Orthogonalitätsrelationen der Kugel-

flächenfunktionen

$$\int d\Omega_{\vec{k}} Y_2^0(\hat{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} = -4\pi j_2(kr) Y_2^0(\hat{r}) \quad , \quad (39)$$

wobei $j_2(kr)$ eine sphärische Besselfunktion erster Art ist.

Weiterhin berechnet sich

$$I_2(q) \equiv \int_0^\infty k^2 dk G_\omega^0(k) j_2(kr) =$$

$$3\pi m \frac{1}{r^3} \frac{1}{q^2} - 2\pi i m e^{iqr} \left(\frac{3}{2ir^3} \frac{1}{q^2} - \frac{1}{2ir} - \frac{3}{2r^2} \frac{1}{q} \right)$$

$$\text{mit} \quad q \equiv \text{sgn } \omega \sqrt{p_F^2 + 2m\omega}$$

(Ein analoges Integral, bei dem die Besselfunktion zweiter Ordnung durch die vierter Ordnung ersetzt ist, wird im Anhang C berechnet).

Die letzte Integration

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega (I_2(q))^2 = -\frac{i\pi^2 m}{2r^4} \left[(2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r) + 12 \sin 2p_F r \right]$$

wird nach einer Methode von P. De Gennes ⁽²³⁾ durchgeführt.

Hierbei wurde $p_F r \gg 1$ vorausgesetzt, weshalb schon alle Glieder weggelassen worden sind, die klein gegen die in (40) aufgeführten sind. Man erhält also

$$E_a^{(2)} = 2R^2 [Y_2^0(\hat{r})]^2 \langle g | Y_2^0(\hat{r}) | g \rangle^2 \quad (40)$$

$$\frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} \left[(2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r) + 12 \sin 2p_F r \right] ; \quad p_F r \gg 1$$

Die Berechnung von $E_b^{(2)}$ verläuft etwas anders.

$$E_b^{(2)} = 4i R^2 \langle g | Y_2^0(\vec{r}) | g \rangle^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (41)$$

$$\int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} [Y_2^0(\hat{k})]^2 G_\omega^0(k) e^{i\vec{k}\vec{r}} \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} G_\omega^0(k') e^{i\vec{k}'\vec{r}}$$

Über die Zerlegung (38) der Exponentialfunktion in Kugelflächenfunktionen erhält man wieder

$$\int d\Omega_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} Y_2^0(\hat{k}) Y_2^0(\hat{k}) = \quad (42)$$

$$5\sqrt{4\pi} \sum_{\ell, \nu} \frac{i^\ell}{(2\ell+1)^{1/2}} j_\ell(kr) Y_\ell^\nu(\hat{r}) C(22\ell/0,0,\nu) C(22\ell/000)$$

Die Größen C sind die Clebsch - Gordan - oder Wigner - Koeffizienten. Aus den Eigenschaften der Wigner - Koeffizienten erkennt man, daß nur für $\ell = 0, 2, 4$ Beiträge ungleich Null vorhanden sein können. Außerdem muß $\nu = 0$ sein.

Bei der anschließenden Integration über den Betrag von $\vec{k}$ tauchen folgende Ausdrücke auf

$$I_0(q) \equiv \int_0^\infty dk k^2 G_\omega^0(k) j_0(kr) = -m\pi e^{iqr} \frac{1}{r}$$

$$I_2(q) \equiv \int_0^\infty dk k^2 G_\omega^0(k) j_2(kr) = \quad (43)$$

$$3\pi m \frac{1}{r^3} \frac{1}{q^2} - 2\pi i m e^{iqr} \left(\frac{3}{2ir^3} - \frac{1}{2ir} - \frac{3}{2r^2 q} \right)$$

$$I_4(q) \equiv \int_0^\infty dk k^2 G_\omega^0(k) j_4(kr) =$$

$$-45\pi m \frac{1}{r^3} \frac{1}{q^2} - m\pi i e^{iqr} \left[-i \left(\frac{105}{q^4 r^5} - \frac{45}{q^2 r^3} + \frac{1}{r} \right) + \left(\frac{-105}{q^3 r^4} + \frac{10}{q r^2} \right) \right]$$

mit $q \equiv \text{sgn } \omega \sqrt{p_F^2 + 2m\omega}$

$I_2(q)$ war schon bei der Berechnung von $E_a^{(2)}$ aufgetaucht. Das Integral über $\vec{k}'$ in (41) ergibt keine Schwierigkeiten, da es die Fouriertransformierte von $G_\omega^*(k')$ darstellt. Also gilt

$$\int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} G_\omega^*(k') e^{i\vec{k}'\vec{r}} = -\frac{m}{2\pi r} e^{iqr}$$

Jetzt kann man die letzte Integration über ω ausführen, die wieder nach der Methode von P. De Gennes ⁽²³⁾ vollzogen wird. Man erhält folgende Ergebnisse:

$$-\frac{m}{2\pi r} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{iqr} I_3(q) = \quad (44)$$

$$\frac{i m}{4 r^4} [(2p_{Fr} \cos 2p_{Fr} - \sin 2p_{Fr} - D_3 \sin 2p_{Fr})]$$

Hierbei wurden wegen $p_{Fr} \gg 1$ wieder nur die kleinsten Potenzen in $1/r$ berücksichtigt. Die Konstanten D_3 haben folgende Werte:

$$D_0 = 0 ; \quad D_2 = 6 ; \quad D_4 = 20 .$$

Damit hat man für $E_b^{(2)}$ erhalten:

$$E_b^{(2)} = -5\sqrt{4\pi} \frac{R^2}{2\pi} \langle g | Y_2^0(\vec{j}) | g \rangle^2 \sum_g \frac{i^g}{(2g+1)^{3/2}} [C(22g1000)]^2 \quad (45)$$

$$\frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} [(2p_{Fr} \cos 2p_{Fr} - \sin 2p_{Fr}) - D_3 \sin 2p_{Fr}] \cdot Y_2^0(\hat{r})$$

Somit lautet das Gesamtergebnis für die Wechselwirkungsenergie in zweiter Ordnung unter der Voraussetzung $p_{Fr} \gg 1$:

$$E^{(2)} = E_a^{(2)} + E_b^{(2)} = R^2 \langle g | Y_2^0(\vec{j}) | g \rangle^2 . \quad (46)$$

$$\left\{ 2 \frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} [(2p_{Fr} \cos 2p_{Fr} - \sin 2p_{Fr}) + 12 \sin 2p_{Fr}] (Y_2^0(\hat{r}))^2 \right.$$

$$\left. - \frac{5}{\sqrt{\pi}} \sum_g \frac{i^g [C(22g1000)]^2}{(2g+1)^{3/2}} \frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} [(2p_{Fr} \cos 2p_{Fr} - \sin 2p_{Fr}) - D_3 \sin 2p_{Fr}] Y_2^0(\hat{r}) \right\} .$$

Man sieht an diesem Ergebnis, daß der oszillierende Faktor gegenüber der üblichen Ruderman - Kittel - Wechselwirkung durch einen Zusatzsummanden etwas modifiziert wird. Der auffälligste Unterschied ist aber das Auftreten der Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\hat{r})$, wodurch eine Anisotropie der Wechselwirkungsenergie auftritt. Bezugsachse für den Vektor $\vec{r}$ ist natürlich auch hier die Quantisierungsachse der Kristallfeldeigenfunktionen (vgl. mit Fig. 14), also eine kristallographische Achse. Das Auftreten einer Anisotropie ist physikalisch aus folgendem Grunde zu erwarten: Der Grundzustand $|g\rangle$, an dem die Streuung geschehen soll, hat eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung, deren Symmetrieverhalten sich nach der kristallographischen Achse orientiert. Je nachdem welchen Winkel die Verbindungslinie der Verunreinigungen und die kristallographische Achse miteinander bilden, nähern sich die die Wechselwirkung vermittelnden Leitungselektronen der nicht sphärischen Ladungsverteilung des Grundzustandes aus verschiedenen, nicht äquivalenten Richtungen. Damit wird es dann verständlich, daß eine Winkelabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie auftreten muß.

Man könnte erwarten, daß je nach der Art des Zustandes $|g\rangle$, also der Ladungsverteilung der 4f - Elektronen im Grundzustand, verschiedene funktionale Winkelabhängigkeiten der Wechselwirkungsenergie auftreten müßten, was aber in (46) nicht der Fall ist. Würde man die Rechnungen einschließlich aller vernachlässigten Wechselwirkungen wie p-p, d-d - Streuung usw., ausführen, so würde man in der Tat solch ein Ergebnis erhalten. Ein bestimm-

ter Streuprozess allein, wie hier die s-d - Streuung, ergibt aber nur einen bestimmten funktionalen Verlauf der Anisotropie der Wechselwirkungsenergie zweier Verunreinigungen.

Diese Anisotropie ist eine unmittelbare Folge der Kristallfelddaufspaltung, denn würde sie nicht existieren, so müßte man obige Rechnungen mit sämtlichen 13 entarteten Grundzustandsfunktionen $|m\rangle$, $m = -6, \dots, +6$, des Tb^{3+} - Ions durchführen, wobei auch Übergänge zwischen diesen Zuständen zu berücksichtigen wären. Bei der anschließenden Aufsummation würden die die Anisotropie verursachenden Kugelflächenfunktionen u.a. auch infolge des Unsöld - Theorems verschwinden (24).

Das Fazit dieses letzten Abschnitts lautet also, daß sich Kristallfeldeinflüsse in der Wechselwirkungsenergie zweier Verunreinigungen stark bemerkbar machen, sofern diese Wechselwirkung über die asphärische Coulombstreuung zustande kommt, wird sie jedoch von der Austauschstreuung verursacht, so machen sich Kristallfeldeffekte nur geringfügig bemerkbar.

IV. Anhang

A n h a n g A

Berechnung des Integrals

$$I = \int d\vec{p} \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta G^\circ(p, \varepsilon + \omega) G^\circ(p, \varepsilon)$$

In diesem Ausdruck muß zuerst über ε integriert werden. Mit genau der gleichen Argumentation wie auf Seite 23 wird

$$I = \int_{-\omega}^{\omega} \frac{4\pi}{3} \int p^4 dp \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{1}{\varepsilon + \omega - f(p) + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon + \omega)} \frac{1}{\varepsilon - f(p) + i\eta \operatorname{sgn} \varepsilon}$$

Die Partialbruchzerlegung für den Integranden ergibt

$$\frac{A}{\varepsilon + \omega - f + i\eta \operatorname{sgn}(\varepsilon + \omega)} + \frac{B}{\varepsilon - f + i\eta \operatorname{sgn} \varepsilon}$$

mit

$$A = -B$$

$$A = -1/\omega \quad \varepsilon \leq -\omega ; \quad \varepsilon \geq 0$$

$$A = -1/(\omega + i\eta) \quad -\omega < \varepsilon < 0$$

Die Integration über ε liefert schließlich

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\omega} \ln \frac{-f - i\eta}{-R + \omega - f - i\eta} - \frac{1}{i\eta\omega} \ln \frac{\omega - f + i\eta}{-f + i\eta} - \frac{1}{\omega} \ln \frac{R + \omega - f + i\eta}{\omega - f + i\eta} \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega} \ln \frac{-\omega - f - i\eta}{-R - f - i\eta} + \frac{1}{\omega + i\eta} \ln \frac{-f - i\eta}{-\omega - f - i\eta} + \frac{1}{\omega} \ln \frac{R - f + i\eta}{-f + i\eta} \right]$$

Faßt man alle die Logarithmusterme, in denen die Größe R vorkommt, zusammen und geht dann zum Grenzwert $R \rightarrow \infty$ über, so sieht man, daß alle diese Terme wegfallen.

Es bleibt übrig

$$I = \delta_{\mu\nu} \frac{4\pi}{3} \int dp \, p^4 \left[\ln \frac{f+i\eta}{\omega+f+i\eta} + \ln \frac{f-i\eta}{-\omega+f-i\eta} \right] \left(\frac{1}{\omega+i\eta} - \frac{1}{\omega} \right)$$

Der Integrand geht wie $f^{3/2} \ln[f^2/(f^2-\omega^2)] \rightarrow 0$ für $f \rightarrow \infty$.

Da der Hauptbeitrag zum Integral wiederum aus dem Bereich der Fermikante kommt, kann man $p^4 dp$ durch $mp_F^3 df$ ersetzen.

Es müssen jetzt nur noch die Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} df \ln \frac{f+i\eta}{\omega+f+i\eta} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} df \ln \frac{f-i\eta}{-\omega+f-i\eta}$$

berechnet werden.

Das Gesamtargument der Funktion $\ln \frac{f+i\eta}{\omega+f+i\eta}$ liegt immer oberhalb der reellen Achse. Es treten also keine Schwierigkeiten mit Singularitäten auf, da der Logarithmus nur eine Singularität auf der reellen Achse hat. Mit $z = f+i\eta$ gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} df \ln \frac{f+i\eta}{\omega+f+i\eta} = \int_C dz \ln \frac{z}{\omega+z}$$

Mit C ist hierbei eine im Abstände η von der reellen Achse befindliche, in der oberen Halbebene liegende Gerade bezeichnet. Schließt man jetzt den Weg in der oberen Halbebene, so erhält man folgende Relation

$$\int_C dz \ln \frac{z}{\omega+z} = \underbrace{\int dz \ln \frac{z}{\omega+z}}_{\text{Null}} - \underbrace{\int dz \ln \frac{z}{\omega+z}}_{\text{Null}}$$

Das erste Integral der rechten Seite hat den Wert Null, da der Integrand im Gebiete der oberen Halbebene holomorph ist.

Für das zweite Integral erhält man

$$\underbrace{- \int_C dz \ln \frac{z}{\omega+z}}_{\text{Null}} = -i \int_0^{2\pi} d\varphi \, e^{i\varphi} \lim_{R \rightarrow \infty} R \cdot \ln \frac{R e^{i\varphi}}{\omega + R e^{i\varphi}} = i\pi\omega$$

Also gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \ln \frac{\xi + i\eta}{\omega + \xi + i\eta} = i\pi\omega$$

Durch analoge Betrachtungen erhält man ebenso

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \ln \frac{\xi - i\eta}{-\omega + \xi - i\eta} = i\pi\omega$$

Somit lautet also das Endergebnis

$$\int d\vec{p} \int d\varepsilon \vec{p}_\alpha \vec{p}_\beta G^\circ(p, \varepsilon + \omega) G^\circ(p, \varepsilon) = i d_{\alpha\beta} \frac{8\pi^2}{3} m p_F^3 \left[\frac{\omega}{\omega + i\eta} - 1 \right]$$

q. e. d.

- - - - -

A n h a n g B

Berechnung der Summe

$$T \sum_{\varepsilon_n} g^\circ(\varepsilon_n) \exp(-i\varepsilon_n t) \quad ; \quad t = -0$$

Es gilt die Beziehung

$$T \sum_{\varepsilon_n} g^\circ(\varepsilon_n) \exp(-i\varepsilon_n t) = 2T \sum_{\varepsilon_n > 0} \operatorname{Re} g^\circ(\varepsilon_n) - \frac{1}{2} \operatorname{sgn} t$$

(Siehe zum Beispiel Ref. (17), Formel 17.35)

Wegen

$$\operatorname{Re} g^\circ(\varepsilon_n) = \operatorname{Re} \frac{1}{i\varepsilon_n - \lambda} = \frac{1}{2} \frac{1}{i\varepsilon_n - \lambda} - \frac{1}{2} \frac{1}{i\varepsilon_n + \lambda}$$

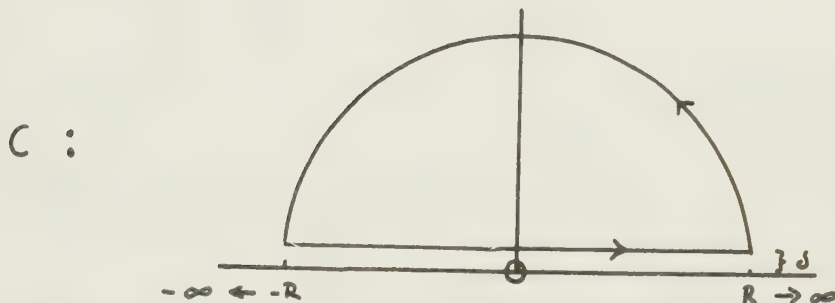
erhält man

$$2T \sum_{\varepsilon_n > 0} \operatorname{Re} g^\circ(\varepsilon_n) = T \sum_{\varepsilon_n > 0} \left(\frac{1}{i\varepsilon_n - \lambda} - \frac{1}{i\varepsilon_n + \lambda} \right)$$

Formt man die letzte Summe nach der Matsubara - Summen - Technik um, so folgt für sie

$$T \sum_{\varepsilon_n > 0} \left(\frac{1}{i\varepsilon_n - \lambda} - \frac{1}{i\varepsilon_n + \lambda} \right) = -\frac{1}{2\pi i} \int_C dz f(z) \left[\frac{1}{z - \lambda} - \frac{1}{z + \lambda} \right]$$

mit



Auf dem Halbkreis verschwindet der Integrand wie $1/R^2$ für $R \rightarrow \infty$; folglich ergibt hier die Integration keinen Beitrag. Für das Integral ergibt sich jetzt also

$$-\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \left(\frac{1}{x - \lambda + i\delta} - \frac{1}{x + \lambda + i\delta} \right)$$

Durch eine einfache Variablentransformation folgt hieraus

$$-\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x + i\delta} (f(x + \lambda) - f(x - \lambda))$$

Mit den Relationen

$$\int dx \frac{1}{x + i\delta} F(x) = \mathcal{P} \int dx \frac{F(x)}{x} - i\pi F(0)$$

und $f(-x) = 1 - f(x)$ erhält man

$$-\frac{1}{2\pi i} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{x} (f(x + \lambda) + f(-x + \lambda) - 1) = \frac{1}{2} + f(\lambda)$$

Das Hauptwertintegral verschwindet, da der Integrand eine ungerade Funktion ist. Damit lautet dann das Endergebnis

$$T \sum_{\varepsilon_n} g^\circ(\varepsilon_n) \exp(-i\varepsilon_n t) = f(\lambda) = \frac{1}{e^{\lambda/\tau} + 1}.$$

Anhang C

Berechnung des Integrals

$$I_4 = \int_0^{\infty} dk \, k^2 \frac{1}{\omega - (k^2 - p_F^2)/2m + i\delta \operatorname{sgn} \omega} j_4(kr) .$$

Die sphärische Besselfunktion erster Art $j_4(kr)$ lautet

$$\begin{aligned} j_4(kr) = & \left(\frac{105}{(kr)^5} - \frac{45}{(kr)^3} + \frac{1}{kr} \right) \left(\frac{e^{ikr} - e^{-ikr}}{2i} \right) \\ & + \left(\frac{-105}{(kr)^4} + \frac{10}{(kr)^2} \right) \left(\frac{e^{ikr} + e^{-ikr}}{2} \right) . \end{aligned}$$

Wegen $j_4(kr) = j_4(-kr)$ ist der obige Integrand eine gerade Funktion, weshalb die Integrationsgrenze leicht bis zu $-\infty$ verschoben werden kann.

$$I_4 = m \int_{-\infty}^{\infty} dk \, k^2 \frac{1}{2m\omega - (k^2 - p_F^2) + i\delta \operatorname{sgn} \omega} j_4(kr)$$

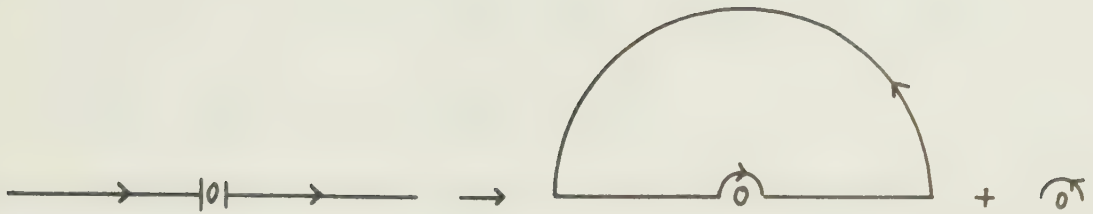
Dieses Integral wird in zwei Teile aufgespalten

$$I_4 = I_4^a + I_4^b .$$

Der erste Teil lautet

$$\begin{aligned} I_4^a \equiv m \, \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} dk \, \frac{e^{ikr}}{2} \frac{1}{2m\omega - (k^2 - k_F^2) + i\delta \operatorname{sgn} \omega} \\ \left[-i \left(\frac{105}{k^3 r^5} - \frac{45}{kr^3} + \frac{k}{r} \right) + \left(-\frac{105}{k^2 r^4} + \frac{10}{r^2} \right) \right] . \end{aligned}$$

Der Integrationsweg wird jetzt etwas abgeändert und in der oberen Halbebene geschlossen (siehe nächste Seite!).



Wegen des Exponentialfaktors im Integranden ergibt die Integration auf dem oberen Halbkreis keinen Beitrag. Es ergibt sich

$$I_4^a = -\frac{m}{2} \int_{\text{small semi-circle}} dk e^{ikr} \frac{1}{k + \sqrt{2m\omega + p_F^2 + i\delta \operatorname{sgn} \omega}} \frac{1}{k - \sqrt{2m\omega + p_F^2 + i\delta \operatorname{sgn} \omega}} .$$

$$\left[-i \left(\frac{105}{k^3 r^5} - \frac{45}{k r^3} + \frac{k}{r} \right) + \left(\frac{-105}{k^2 r^4} + \frac{10}{r^2} \right) \right] - \frac{45}{2} \frac{m \pi}{r^3} \frac{1}{p_F^2 + 2m\omega} .$$

Der letzte Summand rührt von der Integration auf dem kleinen Halbkreise um den Nullpunkt her.

Der obige Integrand hat in der oberen Halbebene Pole bei

$$k_+ = \sqrt{2m\omega + p_F^2 + i\delta} \quad \text{für} \quad \omega > 0$$

$$k_- = -\sqrt{2m\omega + p_F^2 - i\delta} \quad \text{für} \quad \omega < 0$$

Mit

$$q \equiv \operatorname{sgn} \omega \sqrt{2m\omega + p_F^2 + i\delta \operatorname{sgn} \omega}$$

erhält man dann über den Residuensatz

$$I_4^a = -\frac{45}{2} \frac{m \pi}{q^2 r^3} - \frac{i \pi m}{2} e^{iqr} .$$

$$\left[-i \left(\frac{105}{q^4 r^5} - \frac{45}{q^2 r^3} + \frac{1}{r} \right) + \left(\frac{-105}{q^3 r^4} + \frac{10}{q r^2} \right) \right] .$$

Das andere Teilintegral von I_4 lautet

$$I_4^b = \frac{m}{2} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikr} \frac{1}{k + \sqrt{p_F^2 + 2m\omega + i\delta} \operatorname{sgn} \omega} \frac{1}{k - \sqrt{p_F^2 + 2m\omega + i\delta} \operatorname{sgn} \omega} \\ \left[-i \left(\frac{105}{k^3 r^5} - \frac{45}{k r^3} + \frac{k}{r} \right) - \left(-\frac{105}{k^3 r^5} + \frac{10}{r^3} \right) \right]$$

Dieses Integral wird ganz genauso wie I_4^a berechnet, nur müssen jetzt die Integrationswege in der unteren Halbebene geschlossen werden.

Man erhält als Endergebnis für das gesuchte Integral

$$I_4 = -45 \frac{m \pi}{q^2 r^3} - i m \pi e^{iqr} \left[-i \left(\frac{105}{q^3 r^5} - \frac{45}{q r^3} + \frac{1}{r} \right) + \left(-\frac{105}{q^3 r^5} + \frac{10}{q r^3} \right) \right]$$

- - - - -

A n h a n g D

Berechnung der Wechselwirkungsenergie $E^{(4)}$ für den Fall der asphärischen Coulombstreuung.

Die Berechnung von $E^{(4)}$ erfolgt in zwei Schritten: $E^{(4)} = E_{dsd}^{(4)} + E_{sds}^{(4)}$

Die diesen Ausdrücken entsprechenden Graphen sind in Fig. 15

dargestellt. Um $E_{dsd}^{(4)}$ und $E_{sds}^{(4)}$ berechnen zu können, müssen

erst einmal die "Selbstenergieanteile" $\Sigma_{dsd}^{(4)}(\omega)$ und $\Sigma_{sds}^{(4)}(\omega)$ er-

mittelt werden, deren diagrammatische Darstellungen in Fig. 16

zu finden sind. Den folgenden Überlegungen liegt wiederum

das in Fig. 14 dargestellte Niveausystem zugrunde.

Die Berechnung erfolgt ganz analog der unter III. 1) vorgeführten Abrikosovschen Methode. Man erhält:

$$\sum_{sds}(\omega) = \frac{R}{4} \sum_{ij} \sum_m \langle j | y_2^m(\vec{r}) | i \rangle \langle i | y_2^{-m}(\vec{r}) | j \rangle \cdot$$

$$\left[i \operatorname{sgn} \omega N(0) (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} - \delta_{m,0}) - \frac{N(0)}{\pi} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} \right] ;$$

$$\sum_{dsd}(\omega) = \frac{R}{4} \sum_{ij} \sum_m \langle j | y_2^m(\vec{r}) | i \rangle \langle i | y_2^{-m}(\vec{r}) | j \rangle \cdot Y_2^m(\hat{k}) Y_2^{-m}(\hat{k}'') \cdot$$

$$\left[-i \operatorname{sgn} \omega \cdot 4\pi N(0) (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0}) + 4N(0) (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} \right] .$$

Mit diesen Ausdrücken ergibt sich dann, wobei der im Logarithmus quadratische Term aus den gleichen Gründen wie bei der Berechnung von (27), Seite 34, weggelassen wird:

$$\sum_{sds}(\omega) \sum_{sds}(\omega) \equiv \pi_{sds}^0 + i \operatorname{sgn} \omega \pi_{sds}^1 \cdot \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta}$$

$$\begin{aligned} \sum_{dsd}(\omega, \hat{k}, \hat{k}'') \cdot \sum_{dsd}(\omega, \hat{k}', \hat{k}) &\equiv \sum_{mm'} \pi_{dsd}^0(m, m') Y_2^m(\hat{k}) Y_2^{-m}(\hat{k}'') Y_2^{m'}(\hat{k}'') Y_2^{-m'}(\hat{k}) \\ &+ i \operatorname{sgn} \omega \cdot \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} \sum_{mm'} \pi_{dsd}^1(m, m') Y_2^m(\hat{k}) Y_2^{-m}(\hat{k}'') Y_2^{m'}(\hat{k}'') Y_2^{-m'}(\hat{k}) \end{aligned}$$

Die Größen π sind dabei definiert durch

$$\pi_{sds}^0 \equiv -\frac{R^2}{16} [N(0)]^2 \sum_{mm'} V_{mm'} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} - \delta_{m,0}) (\delta_{m',1} + \delta_{m',-1} - \delta_{m',0})$$

$$\begin{aligned} \pi_{sds}^1 &\equiv -\frac{R^2}{16} \frac{[N(0)]^2}{\pi} \sum_{mm'} V_{mm'} \left[(\delta_{m',1} + \delta_{m',-1}) (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} - \delta_{m,0}) \right. \\ &\quad \left. + (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1}) (\delta_{m',1} + \delta_{m',-1} - \delta_{m',0}) \right] \end{aligned}$$

$$\pi_{dsd}^0(m, m') \equiv -[\pi R N(0)]^2 V_{mm'} (\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0}) (\delta_{m',1} + \delta_{m',-1} + \delta_{m',0})$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}_{dsd}^1(m, m') \equiv & - [\tilde{\Pi} R N(0)]^2 V_{mm'} [(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1} + \delta_{m,0})(\delta_{m',1} + \delta_{m',-1}) \\ & + (\delta_{m',1} + \delta_{m',-1} + \delta_{m',0})(\delta_{m,1} + \delta_{m,-1})] \end{aligned}$$

Zur Abkürzung wurde dabei gesetzt

$$V_{mm'} \equiv \sum_{i,j} \sum_{i',j'} \langle j | y_2^m(\vec{r}) | i \rangle \langle i | y_2^{-m}(\vec{r}) | j \rangle \langle j' | y_2^{m'}(\vec{r}) | i' \rangle \langle i' | y_2^{-m'}(\vec{r}) | j' \rangle$$

Jetzt können die Graphen unmittelbar berechnet werden.

$$E_{dsd}^{(4)} = 2i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\omega}^{\circ}(r) G_{\omega}^{\circ}(r) [\tilde{\Pi}_{dsd}^{\circ} + i \operatorname{sgn} \omega \tilde{\Pi}_{dsd}^1 \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta}]$$

Die hier auftauchenden Integrale sind alle schon in III. 3) a) gelöst worden. Man erhält unter den Voraussetzungen $p_F r \gg 1$, $\omega_{mF}/v_F \ll 1$:

$$\begin{aligned} E_{dsd}^{(4)} = & \tilde{\Pi}_{dsd}^{\circ} \frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} [2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r] \\ & - \Delta \tilde{\Pi}_{dsd}^1 \frac{1}{\pi} \frac{m^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{r^2} F_1(r) \end{aligned}$$

$F_1(r)$ ist in (30), Seite 35, definiert.

Schließlich ist noch $E_{dsd}^{(4)}$ zu berechnen.

$$\begin{aligned} E_{dsd}^{(4)} = & 2i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}''}{(2\pi)^3} G_{\omega}^{\circ}(k) e^{i\vec{k}\vec{r}} G_{\omega}^{\circ}(k'') e^{i\vec{k}''\vec{r}} \sum_{dsd}(\omega, \hat{k}, \hat{k}'') \sum_{dsd}(\omega, \hat{k}'', \hat{k}) = \\ & 2i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{k}''}{(2\pi)^3} G_{\omega}^{\circ}(k) e^{i\vec{k}\vec{r}} G_{\omega}^{\circ}(k'') e^{i\vec{k}''\vec{r}} Y_2^m(\hat{k}) Y_2^{-m'}(\hat{k}) \\ & Y_2^{-m}(\hat{k}'') Y_2^{m'}(\hat{k}'') \sum_{mm'} (\tilde{\Pi}_{dsd}^{\circ}(m, m') + i \operatorname{sgn} \omega \tilde{\Pi}_{dsd}^1(m, m') \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta}) \end{aligned} \quad (1^*)$$

Zuerst wird über den Winkelanteil der $\vec{k}$, $\vec{k}''$ - Vektoren integriert. Entwickelt man die Exponentialfunktionen nach

Kugelflächenfunktionen, so folgt

$$\int d\Omega_{\vec{k}} \int d\Omega_{\vec{k}''} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}''\vec{r}} Y_2^m(\hat{k}) Y_2^{-m'}(\hat{k}) Y_2^{-m}(\hat{k}'') Y_2^{m'}(\hat{k}'') =$$

$$(4\pi)^2 \sum_{s\nu} \sum_{s'\nu'} i^s j_s(kr) i^{s'} j_{s'}(k''r) Y_s^\nu(\hat{r}) Y_{s'}^{\nu'}(\hat{r}) \frac{25}{4\pi} \left[\frac{1}{(2s+1)} \frac{1}{(2s'+1)} \right]^{1/2}$$

$$C(22s|-m', m; \nu) C(22s'|m', -m; \nu') C(22s|0, 0; 0) C(22s'|0, 0; 0)$$

Aus den Eigenschaften der Clebsch - Gordan - Koeffizienten C erkennt man, daß nur für $s, s' = 0, 2, 4$ Beiträge ungleich Null vorhanden sein können. Wegen $-m' + m = \nu$ und $m' - m = \nu'$ folgt $\nu = -\nu'$. Das Produkt der Kugelflächenfunktionen $Y_s^\nu(\hat{r}) Y_{s'}^{\nu'}(\hat{r})$ ist also stets reell.

Im nächsten Schritt werden die Integrationen über die Beträge von $\vec{k}$ und $\vec{k}''$ ausgeführt. Dabei tauchen die auf Seite 43 definierten Größen I_0 , I_2 und I_4 auf. Bei der anschließenden Integration über ω ergeben sich für den einen Teil von $E_{\text{dssd}}^{(4)}$, der von π_{dssd}^0 abhängt, folgende Integrale

$$iR_{\nu\mu}(r) \equiv \int_{-1}^1 d\omega I_\nu(q) I_\mu(q) \approx i \frac{\pi^2 m}{2} \frac{1}{r^4} \left[(2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r) - D_{\nu\mu} \sin 2p_F r \right]$$

Hierbei wurden wegen $p_F r \gg 1$ nur die kleinsten Potenzen in $1/r$ berücksichtigt. Die Größen $R_{\nu\mu}(r)$ sind definiert durch die letzte Gleichung; sie sind symmetrisch in den Indizes ν und μ , die nur die Zahlen 0, 2, 4 annehmen können. Ebenso gilt $D_{\nu\mu} = D_{\mu\nu}$, deren Werte gegeben sind durch

$$\begin{array}{lll} D_{00} = 0; & D_{02} = 6; & D_{04} = 20; \\ D_{22} = 12; & D_{24} = 46; & D_{44} = 40. \end{array}$$

Damit ergibt sich für den einen Teil von (1*)

$$\frac{100}{(2\pi)^6} \sum_{m, m'} \pi_{dsd}^{\circ}(m, m') \sum_{g, \nu} \sum_{g', \nu'} i^g i^{g'} Y_g^{\nu}(\hat{r}) Y_{g'}^{\nu'}(\hat{r}) \left[\frac{1}{(2g+1)} \frac{1}{(2g'+1)} \right]^{1/2}. \quad (2^*)$$

$$C(22g|-m', m; \nu) C(22g'|m', -m; \nu') C(22g|0, 0; 0) C(22g'|0, 0; 0) R_{gg'}(r)$$

Für den anderen Teil von (1*), der noch zu berechnen ist, läuft der Lösungsweg zunächst ganz genauso, nur im letzten Integrationsschritt muß der Faktor $\operatorname{sgn} w \cdot \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta}$ berücksichtigt werden.

Mit

$$F_1(r) \equiv 2 \cos 2p_F r \left[\left(\frac{v_F}{\omega_M r} - 1 \right) \ln \left| \frac{v_F/\omega_M r - 1}{v_F/\omega_M r + 1} \right| - 2 \ln(v_F/\omega_M r + 1) \right] - 2\pi \sin 2p_F r$$

und

$$F_2(r) \equiv 2 \sin 2p_F r \left[\left(\frac{v_F}{\omega_M r} - 1 \right) \ln \left| \frac{v_F/\omega_M r - 1}{v_F/\omega_M r + 1} \right| - 2 \ln(v_F/\omega_M r + 1) \right] + 2\pi \cos 2p_F r$$

ergibt sich für die Integrale unter den Voraussetzungen

$p_F r \gg 1$, $\omega_M r / v_F \ll 1$ (ω_M ist auf Seite 35 definiert):

$$\Delta \cdot S_{\nu\mu}(r) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{sgn} \omega \ln \frac{\omega - \Delta}{\omega + \Delta} I_{\nu}(q) I_{\mu}(q) \approx$$

$$\Delta \cdot C_{\nu\mu}^{(1)} \frac{m^2 \pi^2}{r^2} F_1(r) + \Delta \cdot C_{\nu\mu}^{(2)} \frac{m^2 \pi^2}{p_F r^3} F_2(r)$$

Es sind hier auch wieder nur die kleinsten Potenzen in $1/r$ berücksichtigt worden. Die Konstanten $C_{\nu\mu}^{(1)}$ und $C_{\nu\mu}^{(2)}$ sind auch wieder symmetrisch in den Indizes, und ihre Werte sind:

$$\begin{aligned} C_{00}^{(1)} &= 1; C_{02}^{(1)} = -1; C_{04}^{(1)} = 1; C_{22}^{(1)} = 1; C_{24}^{(1)} = -1; C_{44}^{(1)} = 1; \\ C_{00}^{(2)} &= 0; C_{02}^{(2)} = 3; C_{04}^{(2)} = -10; C_{22}^{(2)} = -6; C_{24}^{(2)} = 23; C_{44}^{(2)} = -10. \end{aligned}$$

Für den zweiten Teil von (1*) folgt also:

$$\Delta \frac{100}{(2\pi)^6} \sum_{mm'} \tilde{\pi}_{dsd}^1(m, m') \sum_{g\nu} \sum_{g'\nu'} i^{g'} i^g Y_g^\nu(\hat{r}) Y_{g'}^{\nu'}(\hat{r}) \left[\frac{1}{(2g+1)} \frac{1}{(2g'+1)} \right]^{1/2}. \quad (3^*)$$

$$C(22g|-m', m; \nu) C(22g|0, 0; 0) C(22g'|m', -m; \nu) C(22g'|0, 0; 0) S_{gg'}(r);$$

$$p_F r \gg 1, \omega_M r / v_F \ll 1$$

Somit sind jetzt alle Terme für die Wechselwirkungsenergie in vierter Ordnung berechnet. Das Endresultat setzt sich dann aus (1*), (2*) und (3*) zusammen und lautet:

$$E^{(4)} = E_{sds}^{(4)} + E_{dsd}^{(4)} =$$

$$\pi_{sds}^0 \frac{m}{(2\pi)^3} \frac{1}{r^4} [2p_F r \cos 2p_F r - \sin 2p_F r] - \Delta \cdot \tilde{\pi}_{sds}^1 \frac{1}{\pi} \frac{m^2}{(2\pi)^2} \frac{1}{r^2} F_1(r) +$$

$$\frac{100}{(2\pi)^6} \sum_{mm'} \sum_{g\nu} \sum_{g'\nu'} i^g i^{g'} Y_g^\nu(\hat{r}) Y_{g'}^{\nu'}(\hat{r}) \left[\frac{1}{(2g+1)} \frac{1}{(2g'+1)} \right]^{1/2}.$$

$$C(22g|-m', m; \nu) C(22g'|m', -m; \nu') C(22g|0, 0; 0) C(22g'|0, 0; 0).$$

$$(\tilde{\pi}_{dsd}^0(m, m') \cdot R_{gg'}(r) + \Delta \cdot \tilde{\pi}_{dsd}^1(m, m') S_{gg'}(r))$$

$$p_F r \gg 1, \omega_M r / v_F \ll 1$$

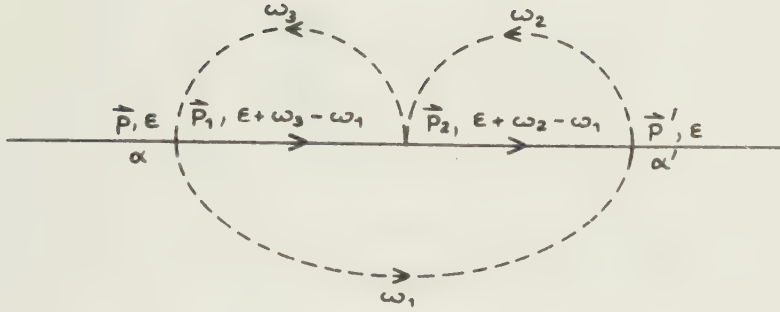


Fig. 1: Der Selbstenergiegraph $\sum_{\alpha\alpha'}^{(132)}(\vec{p}, \vec{p}', i\epsilon)$.

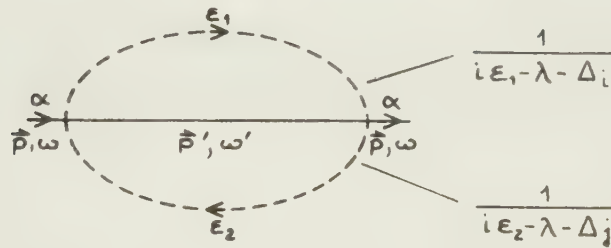


Fig. 2: Bei Summation obiger Graphen über i und j erhält man die Selbstenergie $\sum_{\alpha\alpha'}^{(2)}(i\omega_n)$ mit Berücksichtigung der Niveaufspaltung.

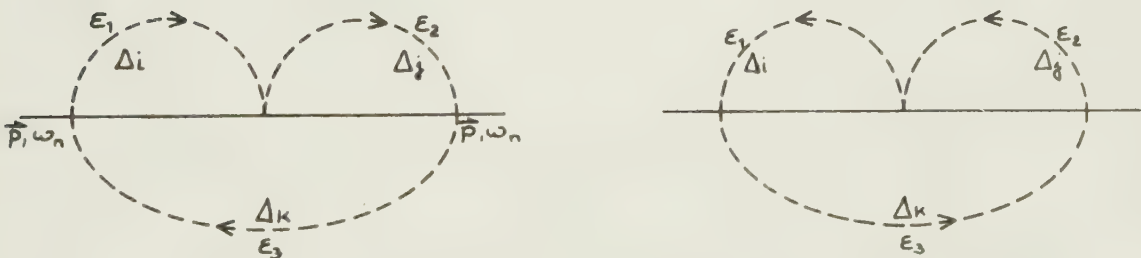


Fig. 3: Die Summation über i und j ergibt beim linken Graphentyp die Selbstenergie $\sum_{\alpha\alpha'}^{(121)}(i\omega_n)$, beim rechten die Selbstenergie $\sum_{\alpha\alpha'}^{(132)}(i\omega_n)$, jeweils mit Berücksichtigung der Niveaufspaltung.

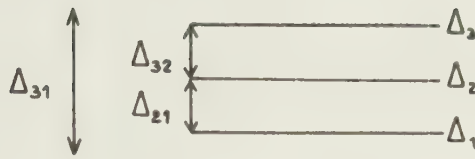


Fig. 4: Ein durch ein Kristall- oder Kernfeld aufgespaltenes 3 - Niveau - System ohne Restentartungen.

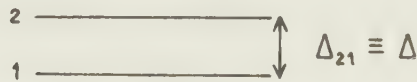


Fig. 5: Ein nicht entartetes 2 - Niveau - System, das den Leitfähigkeitsrechnungen dieser Arbeit zugrunde liegt.

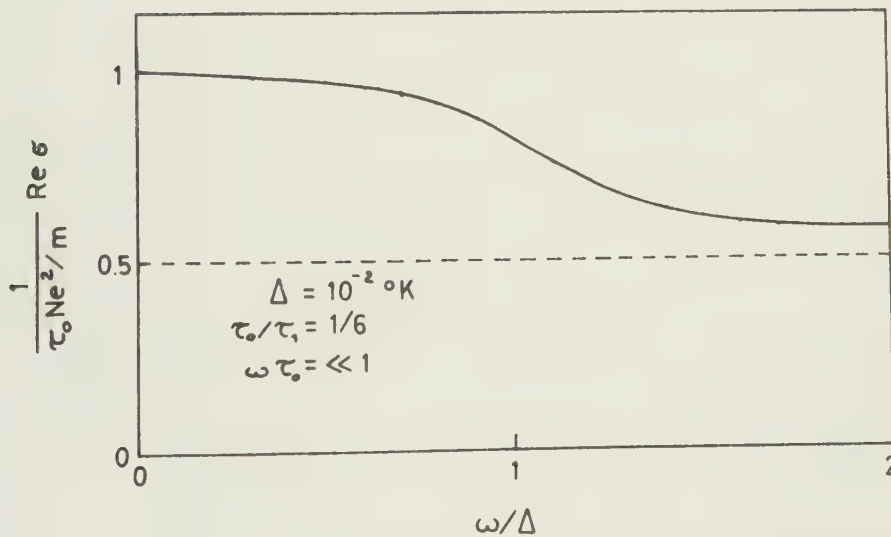


Fig. 6: Realteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur zweiten Ordnung. Die obere Kurve gibt die Rechnungen mit Einschluß, die untere ohne Einschluß der Term aufspaltungen wieder.

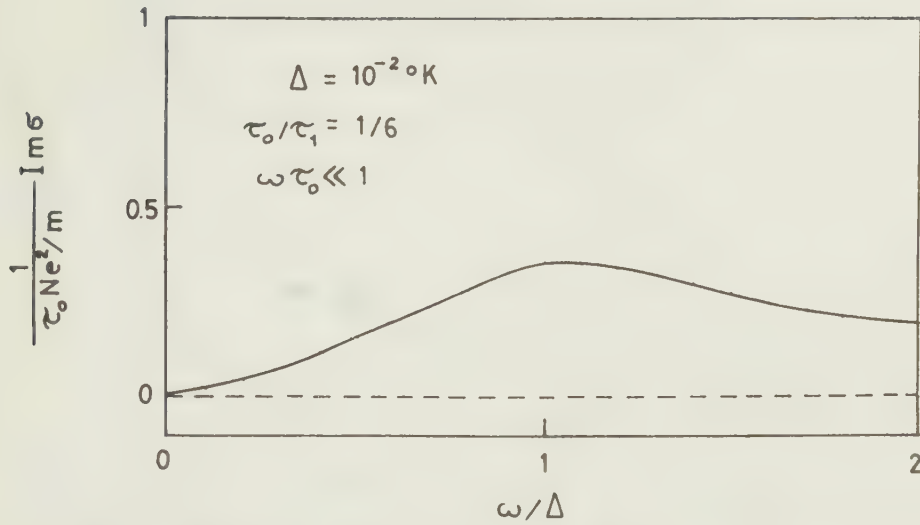


Fig. 7: Imaginärteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur zweiten Ordnung. Die obere Kurve gibt die Rechnungen mit Einschluß, die untere ohne Einschluß der Term-aufspaltungen wieder.

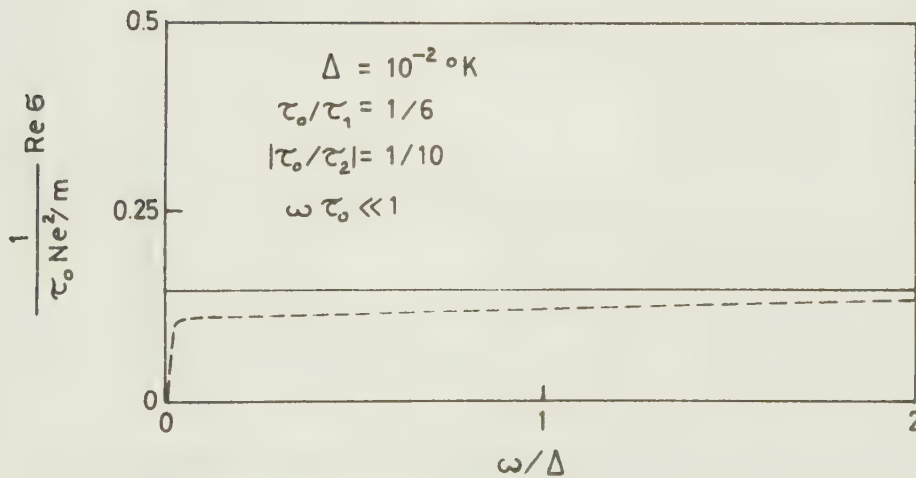


Fig. 8: Realteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur dritten Ordnung. Die untere Kurve gibt die schon von T. Kakitani ⁽¹³⁾ ausgeführten Rechnungen ohne Term-aufspaltung wieder. Die obere Kurve ist bei Berücksichtigung der Term-aufspaltung erhalten worden. (Für die gestrichelte Kurve gilt $\text{Re } \sigma(\omega=0) = 0$).

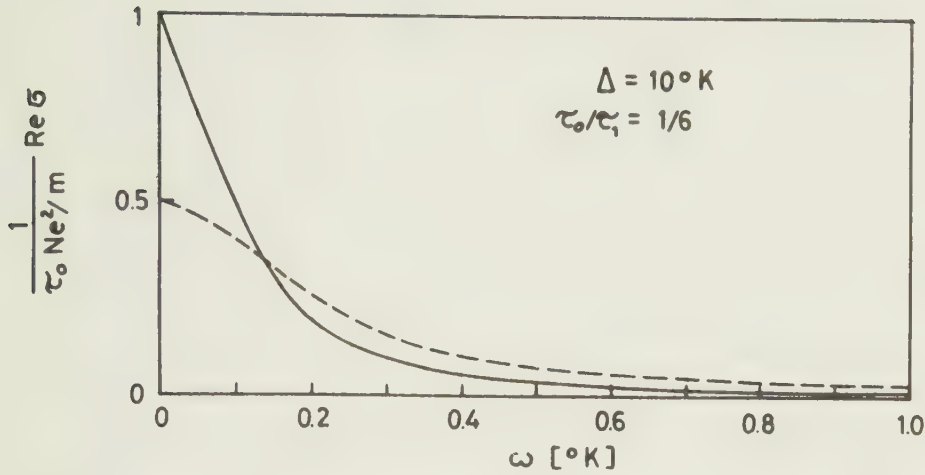


Fig. 9: Realteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur zweiten Ordnung. Die ausgezogene Kurve ist mit, die gestrichelte Kurve ohne Berücksichtigung der Term aufspaltung erhalten worden.

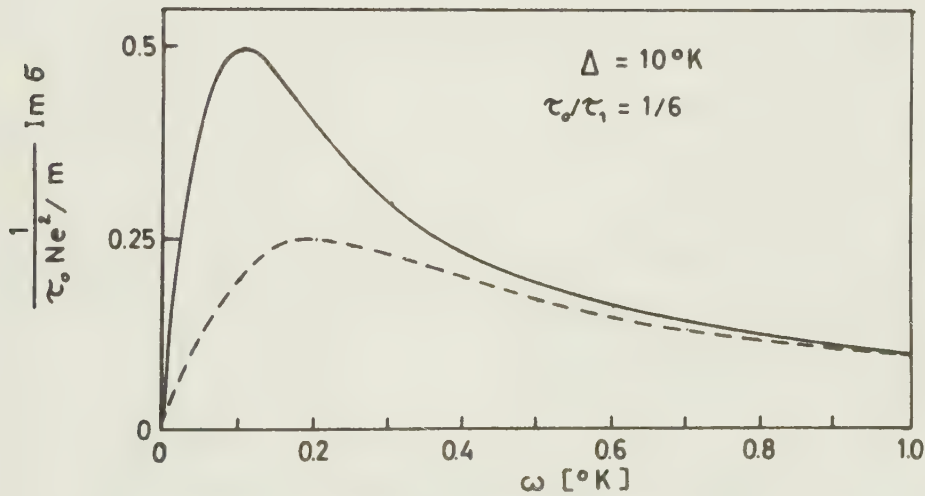


Fig. 10: Imaginärteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur zweiten Ordnung. Die ausgezogene Kurve ist mit, die gestrichelte Kurve ohne Berücksichtigung der Term aufspaltung berechnet worden.

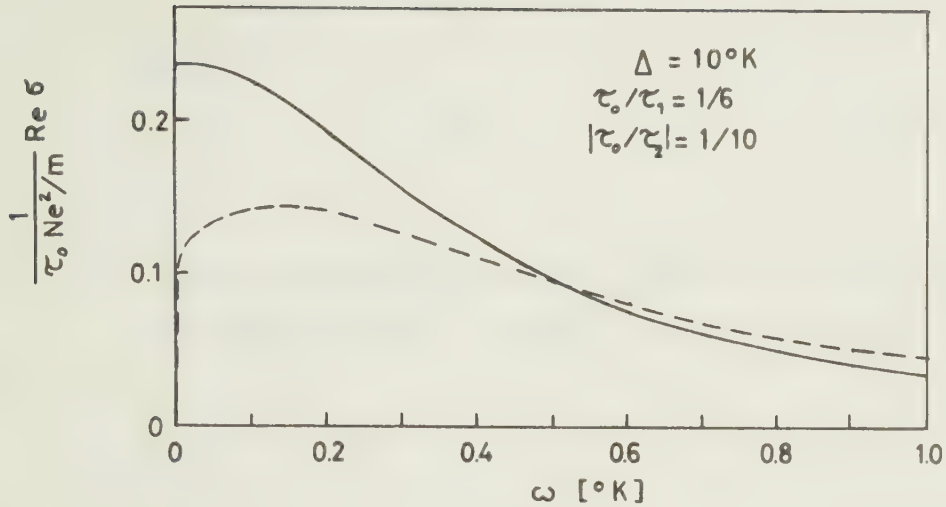


Fig. 11: Realteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur dritten Ordnung. Die ausgezogene Kurve ist mit, die gestrichelte Kurve ohne Berücksichtigung der Term aufspaltung berechnet worden. (Für die gestrichelte Kurve gilt $\text{Re } G(\omega=0) = 0$).

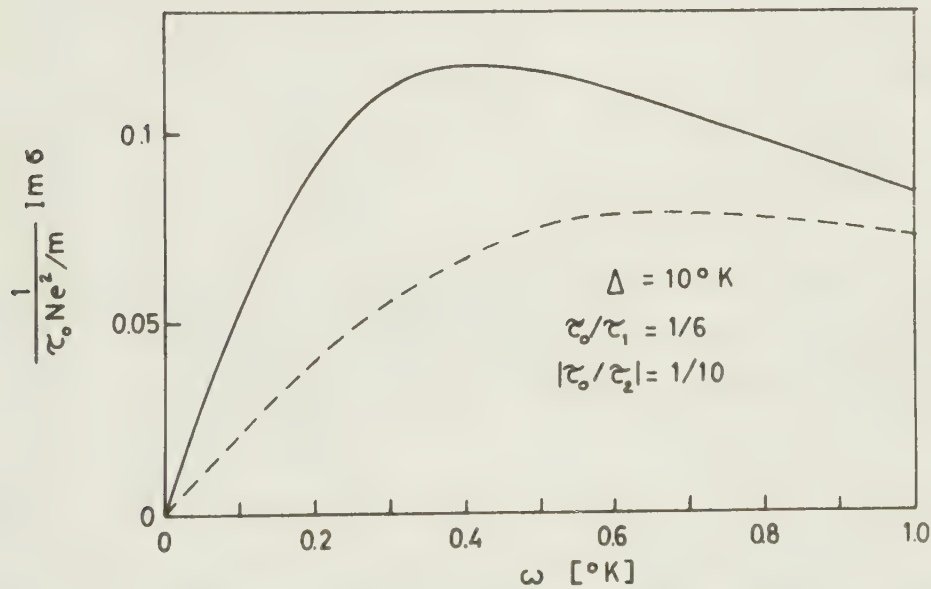


Fig. 12: Imaginärteil der Leitfähigkeit bei Berücksichtigung der Selbstenergie bis zur dritten Ordnung. Die ausgezogene Kurve ist mit, die gestrichelte Kurve ohne Berücksichtigung der Term aufspaltung berechnet worden.



Fig. 13: Diagrammatische Störungsentwicklung der Wechselwirkungsenergie zweier Verunreinigungen.

$$\Delta \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} |a_{\pm}\rangle = \alpha |\pm 5\rangle + \beta |\pm 1\rangle \\ |g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|6\rangle - |-6\rangle) \end{array}$$

Fig. 14: Das 2 - Niveau - System, das den Berechnungen der Wechselwirkungsenergie zweier Verunreinigungen zugrunde liegt.

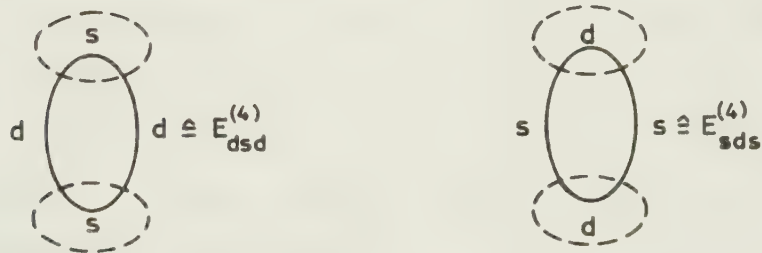


Fig. 15: Wechselwirkungsenergiegraphen vierter Ordnung.
(Die Leitungselektron - Verunreinigungs - Wechselwirkung geschieht über die asphärische Coulombstreuung).

$$\begin{array}{c} \vec{k}'' \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \vec{k} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \hat{=} \Sigma_{sds}(\omega) \quad \begin{array}{c} \vec{k}'' \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \vec{k} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \hat{=} \Sigma_{dsd}(\omega, \vec{k}, \vec{k}'')$$

Fig. 16: "Selbstenergiegraphen".

VI. Literaturliste

- (1) A. Werner, Ber. dt. chem. Ges. 40 (1907) 15
- (2) Siehe zum Beispiel: M. Saha, Nature 125 (1930) 163
- (3) R.W. Pohl, Proc. Phys. Soc. (London) 49, Suppl. (1937)3
- (4) J. Becquerel, Z. Physik 58 (1929) 205
- (5) H. Bethe, Ann. Physik 3(5) (1929) 135
- (6) L. Hirst, G. Williams, D. Griffiths und B. Coles,
Jour. Appl. Phys. 39 (1968) 844
- (7) G. Williams und L. Hirst, Phys. Rev. 185 (1969) 407
- (8) L. Hirst, E. Seidel und R. Mößbauer, Phys.Letters 29A
(1969) 673
- (9) R. Birgeneau, E. Bucher, L. Passel, D. Price,
K. Turberfield, wird veröffentlicht
- (10) E. Bucher, K. Andres, J. Maita, G. Hull, Helv. Phys.
Acta 41 (1968) 723
- (11) P. Fulde, L. Hirst und A. Luther, Z. Physik 230 (1970) 155
- (12) A. Abrikosov, Physics, Vol.2 , No.1 (1965) 5
Zum Verständnis dieser Arbeit:
S. Silverstein und C. Duke, Phys. Rev. 161 (1967) 456,
A. Zawadowski und P. Fazekas, Z. Physik 226 (1969) 235
- (13) T. Kakitani, Progr. Theor. Phys. 38 (1967) 1216
- (14) J. Kondo, Progr. Theor. Phys. 32 (1964) 37
- (15) A. Abrikosov, Physics, Vol. 2, No. 2 (1965) 61
- (16) Siehe zum Beispiel: J. Schrieffer, Theory of Super-
conductivity, W.A. Benjamin, Inc., Publishers, New York,
Amsterdam (1964) 197
- (17) Siehe zum Beispiel: A. Abrikosov, L. Gorkov, I.Dzyaloshinskii,
Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics,
Pergamon Press, Oxford,London, usw. (1965) 328

- (18) A. Ruderman und C. Kittel, Phys. Rev. 96 (1954) 99
- (19) R. Elliot, Phys. Rev. 94 (1954) 564
- (20) K. Stevens, Proc. Phys. Soc. (London) A65 (1952) 209
- (21) R. Elliott und K. Stevens, Proc. Phys. Soc. A219 (1953) 387
- (22) B. Coqblin und J. Schrieffer, Phys. Rev. 185 (1969) 849
- (23) P. De Gennes, Le Journal de Physique et le Radium
23 (1962) 630
- (24) L. Hirst, Private Mitteilungen

Herrn Prof. Dr. P. Fulde danke ich für die Aufnahme in das Institut für Theoretische Physik und für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für viele klärende Diskussionen und Hinweise. Herr Dr. J. Keller gab mir in vielen Gesprächen wichtige Anregungen. Für die Hilfe bei der Aufstellung von Rechenprogrammen, sowie für zahlreiche, den Kondo - Effekt betreffende Diskussionen sei Herrn Dipl. - Phys. D. Zimmerling gedankt. Herr Dr. L. Hirst vertiefte mein Verständnis der asphärischen Coulombstreuung. Nicht zuletzt bedanke ich mich bei dem Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt am Main für die Bereitstellung der Rechenzeit.

- - - - -

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Dr. Baer, Benz, Bilz, Dembowski, Franz, Fulde, Martienssen, Moufang, Mrowka, Schopper, Stummel, Süßmann und Wieland.

Lebenslauf

A. 12.9.1942 bin ich als Sohn des Heeressportlehrers Erwin Blask und seiner Ehefrau Lora, geb. Voigt, in Berlin-Charlottenburg geboren. Die Kriegswirren führten uns über Ostpreußen, Sachsen und andere Zwischenstationen schließlich nach Hann.-Münden. Hier wurde ich 1949 eingeschult. Im Februar 1950 siedelten wir nach Frankfurt/M. um, da mein Vater hier eine Stellung als Polizeikommissar erhielt. Ich besuchte in Frankfurt die Bonifatiuschule. 1953 bestand ich die Aufnahmeprüfung für die Höhere Schule und wurde in das Goethe-Gymnasium aufgenommen. Ostern 1959 entschied ich mich für den naturwissenschaftlichen Zweig dieser Schule. Nachdem ich 1962 die Reifeprüfung bestanden hatte, begann ich, an der Johann Wolfgang Goethe - Universität Physik zu studieren. 1964 legte ich hier die Vordiplomprüfung ab und begann im März 1966 im Physikalischen Institut der Frankfurter Universität mit der Diplomarbeit. Im Juli 1967 bestand ich die Diplomhauptprüfung. Anschließend begann ich im Institut für Theoretische Physik bei Herrn Prof. Dr. P. Fulde mit der Doktorarbeit. Seit Mai 1969 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistenstelle.

